

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA.

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXI. ÉVFOLYAM 1925.

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

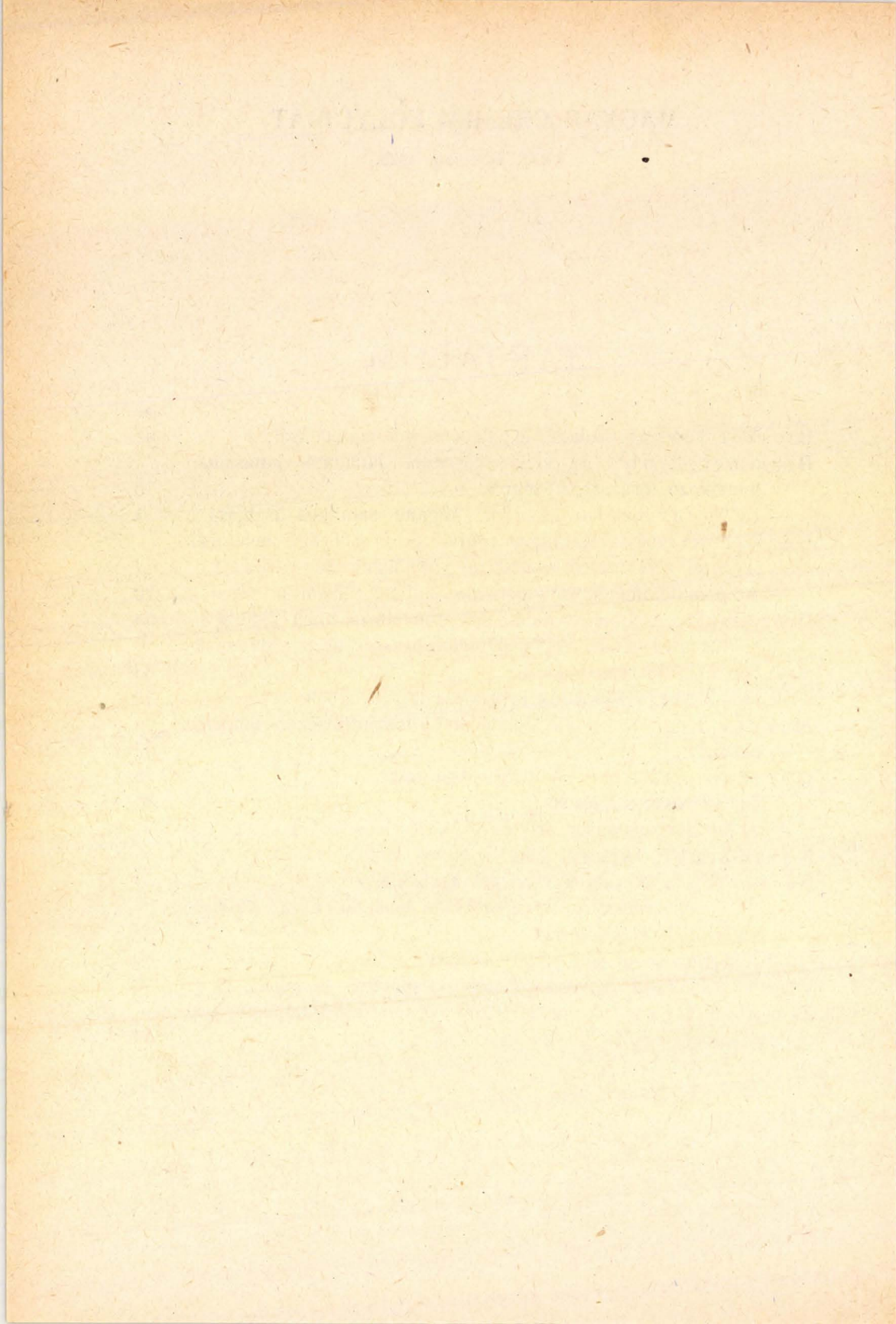
1926.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXI. évfolyam 1925.

TARTALOM.

	Oldal
Bicskei József: Adatok a halogénsavak kimutatásához ...	46
Brummer Ernő: Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről ...	76
— és Náray-Szabó István: Higany anodikus tisztítása...	1
Buzágh Aladár: Natriumstearátból és vízből álló heterogén rendszer szerkezetére vonatkozó vizsgálatok ...	7
— Az alkaliföldfémek carbonátjainak kolloid oldatairól ...	70
Gróh Gyula: A cobaltchloridoldatok színváltozásainak okairól ...	53
— és Kelp Ilona: A jód diffúziósebessége tiszta oldószerek- ben és oldószerkeverégekben ...	83
Lakner Antal: Illóolajok képződése növényekben ...	14
Maucha Rezső: A phytoplankton fotoszintézisének kinetikai elmélete ...	22
Mauthner Nándor: A divarin szintézise ...	5
— Az androsin szintézise ...	75
— A metadioxifahéjsav szintézise ...	91
Náray-Szabó István: lásd Brummer Ernő.	
Pacsu Jenő: A cukrok részleges acylezése ...	37
— A monosaccharidok mercaptaljainak lebontása és az alkohol- glukozidák új szintézise ...	43
— A d-glucose új methylszármazékairól ...	60
Vavrinecz Gábor: A saccharose kristálytani vizsgálata 29 és	33
Zemplén Géza: A gentiobióizról és az amygdalinnal való összefüggéséről ...	49



4125. 8/1934. 17

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN
WESZELSZKY GYULA

KARLOVSZKY GEYZA
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1925. JANUÁR—ÁPRILIS

XXXI. ÉVFOLYAM. 1—4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1925.

TARTALOM.

	Oldal
Higany anódikus tisztítása. Írták: <i>Brummer Ernő és Náray-Szabó István</i> ...	1
A divarin szintézise. Írta: <i>Mauthner Nándor</i> ...	5
Natriumstearátból és vízből álló heterogén rendszer szerkezetére vonatkozó vizsgálatok. Írta: <i>Buzágh Aladár</i> ...	7
Az illóolajok képződése a növényekben. Írta: <i>Lakner Antal</i> ...	14
A phitoplankton fotoszintézisének kinetikai elmélete. Írta: <i>Maucha Rezső</i> ...	22
A saccharose kristálytani vizsgálata. Írta: <i>Vavrinecz Gábor</i> ...	29

Tudósítás a szakosztály üléseiről a boríték 3. lapján.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXI. KÖTET.

1925. JANUÁR—ÁPRILIS

1—4. FÜZET.

Higany anódikus tisztítása.¹

Irták: *Brummer Ernő és Náray-Szabó István.*

A higanytisztítás a gyakrabban felmerülő laboratóriumi feladatok közé tartozik, mert számos mérésnél és egyéb laboratóriumi műveletnél egészen tiszta higanyra van szükség. Mértékrendszerünk legfontosabb egységei, — hőfokskála, elektromotoros erő, elektromos ellenállás stb. — a tiszta higany kémiai és fizikai sajátosságain alapulnak.

A higany fizikai tulajdonságai már igen kis mennyiségű szennyezés hatására is erősen megváltoznak. Ha csak mechanikai szennyezéseket kell eltávolítanunk, úgy már egyszerű szűréssel (pl. szarvasbőrön keresztül) célt érünk.² Szűréssel meg nem tisztítható, — fémeket, mint amalgámokat oldva tartó higany, — vagy kémiai, vagy fizikai úton szabadítható meg szennyezéseitől. Leggyakoribb szennyezések: zink, réz, ón, ólom, cadmium, bizmut, néha ezüst vagy arany.

A kémiai eljárások közös alapelve az, hogy a higany, mint nehezebb fém, a legtöbb idegen fémnél nehezebben oxidálódik. Az elélyes tisztítás feltétele, hogy a higany nagy felületen érintkezzék a tisztításra használt oxidálószerrel. Legelterjedtebb a híg (8%-os) salétomsavval való tisztítás. Ha csak kis mennyiségről van szó, akkor választótölcsérben³ huzamosabb ideig rázzuk a higanyt a híg savval. Nagyobb tömegeket Lothar-Meyer⁴ Karsten⁵ módosította készülékében tisztíthatunk.

Híg salétomsav helyett káliumbikromát-kénsav elegyet is alkalmazhatunk.⁶ Finkener⁷ sósavval megsavanyított ferrikloridoldatot használt. Ezúton a zink, bizmut, ón, cadmium, ólom, réztartalmú higany nagyon jól tisztítható. Crafts⁸ a kevésbé nemes fémek oxidálására levegőáram át-szívását ajánlja. Ezek az eljárások azonban nemcsak hosszadalmasok, hanem megbízhatatlanok is és higanyvesztést okoznak.

Vákuumdesztilláció segítségével a higany jól megtisztítható. Az erre a célra konstruált készülékek száma igen nagy.⁹ A vákuumdesztillációnak alá-

¹ Dolgozat a kir. József-műegyetem elektro-kémiai intézetéből. — Előadott a kémiai szakosztály 1925. évi január hó 27-én tartott 201. ülésén.

² Pfäundler: Dingl. pol. J. 233. S. 42.

³ Brühl: Berl. Ber. 12, 204, 1879.

⁴ loc. cit. 12, 437, 1879.

⁵ Ztschr. f. Instrum. 8, 135.

⁶ Brühl: Berl. Ber. 12, 204, 1879.

⁷ Ullmann: Enzyklop. d. techn. Ch. 9. S. 350, 1921.

⁸ Crafts: Bull. Soc. chim. Paris, 49, 856.

⁹ Karsten: Ztschr. f. Instrum. 8, 135. Bohn, u. o. 7, 389. Clark, Philos. Magaz. 17, 24. Dunsten et Dymond u. o. 29, 367. Schmidt, u. o. 29, 501 stb.

vetett higany nem lehet nagyon piszkos s így legtöbbször előzetes tisztításra szorul. A higannyal némelyik fém pl. zink¹ vákuumban átdesztillálhat.

Jaeger² a higany tisztítására elektrochemiai módszert használt. A tisztítandó higanyt salétromsavval megsavanyított mercuronitrátoldatban anódnak kapcsolva feloldotta és a tiszta fémet a katódon leválasztotta. Azonban ez az eljárás sem megbízható, mivel a szennyező fémek egyrésze a higannyal együtt leválhat. Jaeger kedvező eredményei főként annak tudhatók be, hogy tisztítandó higanya nagyon tiszta volt. U. i. eredetileg kis mennyiségű, igen tiszta higany előállítására használta készülékét. Anódul kétszer desztillált higanyt szolgált. Így érthető, hogy a katódon levált higanyban Mylius³ szerint idegen fémek nyomai sem voltak fellelhetők.

Az említett oxidáló hatású oldószereket megkíséreltük laboratóriumunk erősen szennyezett higanyának megtisztítására felhasználni, azonban kedvező eredmény nélkül. Jaeger eljárásának alkalmazása sem járt sikerrel, amennyiben a katódon levált higany erősen szennyezve volt.

Ezeknél a kísérleteknél úgy a levált fémet, mint az anódon visszamaradt higanyt és az elektrolitot qualitativ vizsgálatnak vetettük alá. Amíg az anódhiganyban ezüstnyomokon kívül egyéb szennyezést nem találtunk, addig a katódhiganyban igen sok zink volt kimutatható. A zink másik részét az elektrolitban találtuk meg, ön mellett. Az ön főtömege azonban mint oldhatatlan óndioxid vált ki. Az anódhigany tehát nagy mértékben megtisztult.

Ez a tény a következőképen magyarázható meg. A higanyt híg salétromsavval megsavanyított mercuronitrátoldatban anódnak kapcsolva, mindazoknak a fémeknek oldódniuk kell, amelyeknek elektrolites oldódási tenziója a higanyénál nagyobb. A higanynál pozitívabb szennyezések (Zn, Cd, Sn, Cu stb.) tehát oldódni fognak. Az elektronegatívabbak továbbra is visszamaradnak (pl. Au). Az ezüst, — amelynek elektródpotenciálja közel akkora, mint a higanyé, — jelentős mértékben oldódik. Ennek oka az, hogy az oldat mercurionokra nézve koncentrált, azonban ezüstionokra nézve rendkívül híg. Ily módon tehát az ezüst is nagyrészt eltávolítható.

Az anódhigany tisztulása lehetővé teszi nagyobb mennyiségű higany gyors feldolgozását. Ennél az eljárásnál a tiszta fém nem a katódon válik le, hanem az anódon marad vissza. Ebben rejlik egyik előnye, hogy t. i. nem szükséges az egész fémtömeget feloldani és a katódon újból leválasztani. Elegendő, ha ez a higany egy kis részével történik meg (5—6%). Ezáltal nem csak időben, hanem áramfogyasztásban is megtakarítást érünk el.

Kísérleteink alkalmával nyert higany tisztaságának megvizsgálására három módszert alkalmaztunk. 1. Tájékozódás céljából meghatároztuk faj-súlyát. 2. Az összes szennyezés mennyiségét, lemért mennyiségű higany vákuumban való ledestillálása útján nyert maradékának közvetlen mérésével kaptuk meg. 3. A tisztaságára megvizsgálandó higanyból n/10 kalomel-elektrodát állítottunk elő és ezt 2 n. mercuriosulfát-elektroddal galvánelemmé kombináltuk. Ennek elektromotoros erejét — amely a higany szennyezéseivel nagymértékben változik — mértük.

¹ Igen kis nyomás mellett Zn már 184°-n illó. (A begg, Handbuch d. anorg. Chemie, II. Bd. 2. T. S. 315.)

² Jaeger: Ztschr. f. Instrum. 12, 354. — L. még: Wied. Ann. 48, 299 és Lorenz: Elektrochemisches Praktikum 83. (1901.)

³ Jaeger: loc. cit.

A fajsúlymérés piknométer segélyével történt 20° -on. Az összes szennyezés mennyiségének meghatározására kb. 100 g higanyt mértünk le és desztilláltunk vákuumban. A szennyezések összefüggő tömegben maradtak vissza, amelyet lemértünk.

A n/10 kalomelelektrodot a megvizsgálandó higanyból előírás szerint készítettük¹ és 2 n. mercuriosulfátelektroddal kombináltuk. Az elektromotoros erő mérésénél öt-öt leolvasást végeztünk és ezeknek középértékét vettük.²

A tisztítandó higany, amellyel kísérleteinket végeztük, erősen szennyes, nehezen folyó (erősen tapadó,) anyag volt. Fajsúlya 20° -on 13.5248 . (A tiszta higanyé 13.5463 .) Összes szennyezéseinek mennyisége 0.0370% -ot tett ki. Szennyező fém gyanánt zink, ón és ezüst volt kimutatható. A higany a levegőn szürkés színű, ráncos kéreggel vonódott be.

A használt elektrolites cella nagy porcellántál volt, amelybe egy köralakban hajlított üvegcsövet és erre egy kisebb porcelláncsészét helyeztünk. Ez az utóbbi foglalta magába a tisztítandó higanyt. A katód platinadrótháló volt, az elektrolit salétromsavval megsavanyított mercuronitrátoldat.

Az áramot bekapcsolva ($D_A = 10-12$ amp. dm^2) megkezdődött a higany oldódása; az anódhigany felszínén (éndioxid mellett) tömény mercuronitrát-oldat keletkezett, mely nehéz, erősen fénytörő sávokban súlydát a fenékre. Az anódhiganyt állandóan keverni kellett, mert nyugvó higany felszínét csakhamar kristályos mercuronitrátkéreg vonta be.

A katódon leváló higany sok zinket tartalmazott. Egyrésze — különösen a csúcson — ágas-bogasan nőtt, részben szilárd zinkamalgámból állott.

Kb. két óra alatt az anódhigany annyira megtisztult, hogy mindössze 0.0080% szennyezést tartalmazott. Ledesztillálása útján nyert maradéka ónnyomokat tartalmazó ezüstnek bizonyult. Fajsúlyát 20° -on 13.5432 -nek találtuk. A katódon levált higany közel sem volt ilyen tiszta. Fajsúlya 13.5342 . Sok zinket tartalmazott és levegőn csakhamar oxidálódott. Ezzel az eljárással kb. 35 kg higanyt tisztítottunk meg négy részletben, egyenként két-két óra alatt. Az eközben felhasznált energia mindössze kb. 1 KW.-t tett ki.

Ezek szerint egyszeri anódikus tisztítás elegendő volt ahhoz, hogy a felhasznált erősen szennyezett higanyt annyira megtisztítsa, hogy az minden olyan műveletnél felhasználható legyen, ahol az állandói nem fontosak.

Még tisztább higany előállítása céljából ezt az előzetesen megtisztított higanyt („anód I“) további tisztításnak vetettük alá: 1. az előbbi eljárás megismétlésével, 2. keverőanód alkalmazásával.

1000 g higanyt az előbbihez hasonló elrendezésben anódnak kapcsoltunk. Az elektrolites cella megtöltésére friss elektrolitet használtunk fel. Ez 10% mercuronitrátot tartalmazó normál salétromsav-oldat volt. $D_A = 9.0$ amp./ dm^2 . A kísérlet időtartama 90 perc. Az oldatban foglalt salétromsav

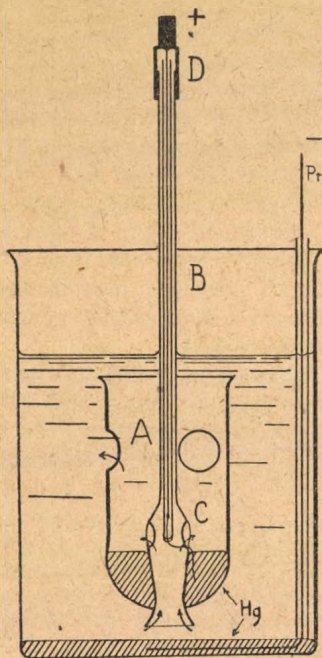
¹ Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen (II. Auflage) 382. o.

² A higany tisztaságának ellenőrzésére H u l e t t (Ztschr. f. Phys. Chem. 33. 612) is ajánl egy kombinációt. H u l e t t eleme Zn/elektrolit/Hg, melynek elektromotoros ereje 1.445 V lenne. — Az elektromotoros erő a Hg tisztaságával erősen változik. — Az elektrolit 25° C-on CO_2 -al és HgO-al telített víz. — Ezt az elemet nem sikerült előállítanunk, amennyiben mérési adataink rendkívül ingadozóak voltak. Ennek egy részről az az oka, hogy a különböző merkurioxid-modifikációk oldhatósága más és más. Azonkívül a zink behelyezésekor nyomban megváltozik az oldat összetétele, mert a zinken higany válik le s helyette zink megy oldatba. Az eközben beálló koncentráció-változás eredménye azután az elektromotoros erő megváltozása. H u l e t t eleme mindezek alapján jelzett célra egyáltalán nem használható.

menntiségét 15 percnként titrálással ellenőriztük. Koncentrációja, — a kísérleti hibák határain belül, — a kísérlet folyamán állandó maradt. Az anódon visszamaradt és a katódon levált higanymenntiségek összege mindössze 0.1%-kal volt kevesebb a felhasznált higany menntiségénél. A tiszta higany („anód II“) már csak 0.0030% szennyezést tartalmazott. Fajsúlya 13.5461. Most már a katódhigany is jóval tisztábban vált le. Ennek fajsúlya („katód II“) 13.5394-nek adódott ki.

Még jobb eredményt értünk el, amikor az eljárást egy sajátos szerkezetű keverőanód alkalmazásával ismételtük meg. Ez a kis készülék a centrifugális erőt és az ennek a hatására bekövetkező szívást használja fel keverésre. Felül nyitott, oldalán három széles nyílással ellátott hengeres üvegedény (A; l. az ábrát) üvegcsőből készült tengelyen (B) függ. A tengely alsó része kiszélesedik (C). Ezen a részén négy nyílást találunk; egyet legalul, amely a folyadék felemelkedését teszi lehetővé és hármat oldalt. Ezek közül egy egyszersmind az áram hozzávezetésére szolgáló platindrótnak is útát enged. A tisztítandó higanyt a hengeres rész és a tengely közé öntjük. Csak annyi higanyt használhatunk fel, amennyi a keverő forgása közben még nem emelkedik a kiömlő nyílásokig. A tengely felső része sárgarézfében végződik (D). Ez a fej pontosan illik egy K ö h l e r-féle keverő befogószerkezetébe.

Az egyszer már megtisztított higanyt („anód I“) a keverőbe öntve, az egészet a már ismert összetételű (friss) elektrolittal telt hengerüvegbe helyeztük. A keverőt percnként 135 fordulattal járattva, a higany alapos keveredését értük el. A higany felszínén keletkező tömény mercuronitrát-oldat a centrifugális erő hatására az oldalsó nyílásokon kiröpül. Ugyanekkor, — az alsó nyíláson keresztül, — friss, a katód felszínén felhígult oldat áramlik be. Ennek a keverőnek az alkalmazásával az áramsűrűség $D_A = 50-60 \text{ amp./dm}^2$ -ig fokozható.



Ezzel az eljárással kapott higany („anód III“) nagyon szép, fényes felszínű. Fajsúlya 13.5465. Szennyezéseinek menntisége kevesebb 0.0003%-nál. A katódon levált higany („katód III“) fajsúlya 13.5398.

Az alábbi táblázat kísérleti eredményeink összefoglalása. Az alapul vett elektromotoros erőt (l. a tiszta higany c. rovatot) tiszta higannyal készült kalomelelektrod segítségével határoztuk meg. A tiszta higanyt kétszer átkristályosított tiszta mercuronitrátból készítettük úgy, hogy a hevítéssel kapott mercurioxidot égetőcsőben enyhe veresizzáson megbontottuk. Ezzel a higannyal készült kalomelelektrod és a 2 n. mercurisulfát-elektrod-galvánelem elektromotoros

ereje 20°-on 0.2661 V. A táblázat adataiból látható, hogy az anódhigany mindig tisztább a megfelelő katódhiganynál.

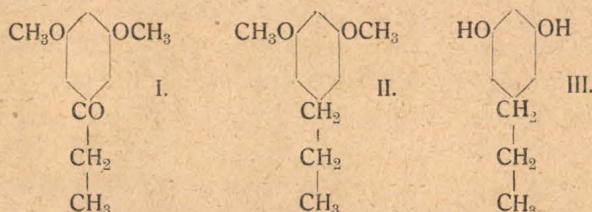
	Piszkos higany	I. kísérlet		II. kísérlet		III. kísérlet		Tiszta higany
		anód Hg	katód Hg	anód Hg	katód Hg	anód Hg	katód Hg	
20%-on mért faj-súly	13.5248	13.5432	13.5342	13.5461	13.5394	13.5465	13.5398	13.5463
EME voltokban	0.8331	0.2719	0.2773	0.2662	0.2685	0.2661	0.2667	0.2661
Különbség mV-ban	567.0	5.8	11.2	0.1	2.4	0	0.6	0
Maradék %	0.0370	0.0080	*	0.0035	*	0.0003	*	0
Összetétel	Zn, Sn, Ag	Ag (Sn)	Zn	Ag	*	*	*	—

* Nem határoztuk meg.

A divarin szintézise.¹

Irta: Mauthner Nándor.

Több évvel ezelőtt Hesse² az *Evernia divaricata*-ból egy új phenolt különített el, amelyet divarinnek (III.) nevezett el. E vegyület szintézissel való előállítása céljából már két év előtt³ közzétettem a dimethyldivarin (II.) szintézisét, később pedig ismertettem⁴ e szintézis eszközéséhez szükséges metadimethoxyphenylaethylketon (I.) egy kényelmes előállítási módját.



Ez utóbbi keton redukciója útján Clemmensen módszere szerint a 3,5-dimethoxy-1-propylbenzol (II.) képződött. Az alkylgyököknek tömény jodhydrogénsavval való kiválasztása által e vegyületből a metadioxypropylbenzol (III.) képződött, mely összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult a Hesse által az *Evernia divaricata*-ból elkülönített divarinnal. Hesse a fentebbi szerkezeti képletet csak az analitikai eredmények és e terméknek az orcinnal való hasonlatossága alapján állította fel és ezért csak ezen szintézis állapította meg bizonyossággal a divarin szerkezetét mint 3,5-dioxy-1-propylbenzolt.

Kísérleti rész.

E vegyület előállításához szükséges 3,5-dimethoxyphenyl-1-aethylketont az előbb megadott⁵ módon állítottam elő.

36.9 g ketont 185 g amalgámozott zinkkel elegyítettem, majd 560 cm³ sósavval (1 rész tömény sósav + 1 rész víz) nyolc óra hosszat főztem a visszafolyó hűtővel. Reakció közben kisebb adagokban még 280 g tömény

¹ A budapesti Pázmány Péter tud.-egyet. II. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Journ. für prakt. Chemie [2] 83, 42 (1911).

³ Journ. für prakt. Chemie [2] 103, 391 (1922).

⁴ Journ. für prakt. Chemie [2] 107, 103 (1924).

⁵ loc. cit.

sósavval elegyítettem. A reakcióelegyet aetherrel többször kivontam, az aetheres oldatot híg natronlúggal mostam és végül chlorcalciummal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó olajat frakcionálva desztilláltam, miközben a középső frakció mint szintelen olaj 10 mm nyomás alatt 126—127 C°-on desztillál¹ át. Termelés 12 g.

0·1268 g anyag adott:

0·3425 g CO₂-t, 0·1028 g H₂O-t.

C₁₁H₁₆O₂ képlet alapján számított értékek:

C = 73·33%, H = 8·88%.

A kísérletileg talált értékek:

C = 73·66%, H = 9·00%.

3,5-dioxy-1-propylbenzol (divarin).

Az alkylgyököknek a vegyületből való kiválasztását a legcélszerűbben tömény jodhydrogénsavval a következőképen eszközöltem:

3 g 3,5-dimethoxy-1-propylbenzolt 20 cm³ tömény ecetsavban oldottam, 15 cm³ jodhydrogénsavval (1·96) elegyítettem és öt óra hosszat forraltam. Ezután az oldatot vízzel elegyítve, szilárd natriumcarbonáttal közömbösítettem. A reakcióelegyet aetherrel kioldottam, az oldatot natriumbisulfittal összeráztam és vízmentes natriumszulfáttal szárítottam. Az oldószer lepárlása után a reakcióelegy nemsokára megdermed. A vegyületet agyagtányéron való szárítás után benzol és petróleumaether keverékéből kristályosítottam át, miközben csontszénnel szintelenítettem. A divarin szintelen tűkben kristályosodik, amelyek kristálybenzolt tartalmaznak, de ez vákuumszikkátorban kénsav felett elpárolog. Termelés 1—2 g. A vegyület 83—84 C°-on olvad és a Hesse által a természetes divarinon észlelt összes tulajdonságokat mutatja.

0·1489 g anyag adott:

0·3880 g CO₂-t és 0·1087 g H₂O-t.

C₉H₁₂O₂ képlet alapján a számított értékek:

C = 71·05%, H = 7·89%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 71·05%, H = 8·10%.

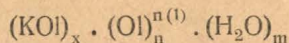
¹ loc. cit.

Nátriumstearátból és vízből álló heterogen rendszer szerkezetére vonatkozó vizsgálatok.¹

Irta: *Buzágh Aladár.*

Chevreul² neves munkájának megjelenése óta F. Hofmeister,³ Kraft,⁴ Kahlenberg és Schreiner,⁵ E. G. Donan,⁶ A. Smits,⁷ J. W. McBain és Taylor,⁸ B. Botazzi és Viktorow,⁹ Goldschmidt és Weizsmann,¹⁰ Zsigmondy és Bachmann¹¹ foglalkoztak behatóan a szappanoldatok szerkezetével. A nagyszámú és nehezen áttekinthető munkák quantitativ eredményei és azokból vont következtetések nagyon különbözők és közöttük sokan egymással ellentmondók.

Legújabban Mc Bain¹² és munkatársai végeztek igen gondos vizsgálatokat, melyek alapján a szappanokat kolloidális elektroliteknek nevezik. A káliumoleátnak 90 C°-on mért vezetőképességének értékeiből arra következtetnek, hogy a szappanoldatokban a disszociált molekulák ionjai kolloid-szemcsék magjához kapcsolódhatnak, miáltal „ionizált micellák” képződnek, melyeknek épp úgy van vándorlási sebességük, mint az ionoknak. A micellák összetételét a következő általános képlettel fejezik ki:



Martin Fischer¹³ 1922-ben megjelent monografiájában lyophyl kolloidokra vonatkozó elméletét ismerteti, melynek lényege az, hogy oldószer és oldott anyag között kölcsönös oldódást tételez föl. A szappanok lyophyl kolloidok, vízben való oldásuk alkalmával két egymástól különböző rendszer képződik:

1. solvatált szappan van vízben oldva,
2. víz van oldva solvatált szappanban.

Magasabb hőmérsékleten az első rendszer van túlnyomó mennyiségben, alacsonyabb hőmérsékleten pedig a második rendszer az uralkodó.

Nevezett kutatók a szappanoldatokat főképpen szelatinosodásuk hőmérséklete fölött vizsgálták. A szappanoldatoknak lehűtése által nyerhető

¹ A budapesti kir. magy. Tud.-egyetem II. sz. chem. intézetében készült dolgozat. — Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1924. november 25-én tartott 200-ik ülésén.

² Chevreul: Recherches sur les Corps gras d'origine animals (Paris).

³ Hofmeister: Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 25, 6 (1888).

⁴ F. Kraft: Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 27, 1747 (1894); 28, 2566 (1895); 29, 1328 (1896); 32, 1584 (1899).

⁵ Kahlenberg u. Schreiner: Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 559 (1898).

⁶ F. G. Donnan: Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 42 (1899).

⁷ A. Smits: Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 608 (1903).

⁸ J. W. Bain u. M. Taylor: Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 179 (1911).

⁹ Botazzi u. Viktorow: Koll. Zeitschr. VIII. 220 (1911).

¹⁰ Goldschmidt u. Weizsmann: Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 380 (1912).

¹¹ Zsigmondy u. Bachmann: Koll. Zeitschr. 11, 145 (1912).

¹² J. W. McBain: Journ. Chem. Soc. of London 115, 1279 (1919); 117, 530 (1920); 121, 621 (1922).

¹³ M. Fischer: Kolloidchem. Beihefte, XV. 1—4. (1922).

szappangélek vizsgálatára vonatkozólag az irodalomban aránylag kisebb számban találunk adatokat. Zsigmondy és Bachmann¹ mikroszkóp és ultramikroszkóp segítségével megállapították, hogy a szappangélek folyadékba ágyazott fonálcsoombokból, pálcikákból, lemezekből állanak; ezek különböző alakúak s határozott kristályos karakterük van.

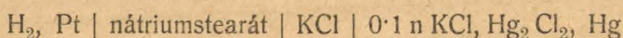
E dolgozatomban ismertetett vizsgálataim tárgya főképpen a nátriumstearátgél volt. Meghatároztam 30 C⁰-on különböző töménységű (1/10—1/1000 mol.) nátriumstearátoldatokból nyert gélek vezetőképességét, hydroxylion-koncentrációját és a szappangélből ultraszűréssel leszűrt folyadék összetételét.

A kísérleti módszerek leírása.

A nátriumstearátoldatokat oly módon állítottam elő, hogy az oldat koncentrációjának megfelelő mennyiségű tiszta stearinsavat² mérő lombikban vele aequivalens mennyiségű, carbonatmentes nátriumhydroxydot tartalmazó oldatban vízfürdön feloldottam. A stearinsav teljes feloldódása után az oldatot termostatba helyezve lehűtöttem arra a hőmérsékletre, melyen méréseimet végeztem. A hőmérséklet kiegyenlítődése után az oldatot vezetőképességvizzel³ a jelleg felöntöttem. 60 C⁰ alatt végzett kísérleteimnél, mint-hogy 60 C⁰ alatt a nátriumstearátoldat zselatinosodik, az oldatot annak felöntése után vízfürdön újból fölmelegítettem, jól összeráztam s még melegen, higan folyós állapotban öntöttem a kísérleti edénybe.

Az oldatok vezetőképességét az ismert Wheatstone-féle híd módszerrel, telefon és váltakozó áram alkalmazásával mértem.

A hydroxylionok koncentrációját elektromotoros eljárással, hydrogen-elektrod alkalmazásával határoztam meg. A kombináció, melyet méréseim kivitelénél alkalmaztam, következő volt:



Vagyis a nátriumstearátoldatba merülő hydrogenelektrodot káliumchloridoldat közbeiktatásával 0.1 n kalomelektroddal kapcsoltam össze s az így kapott elem elektromotoros erejét mértem. A közbeiktatott káliumchloridoldat a diffúziós potential kiküszöbölésére szolgált. Bjerum⁴ módszere szerint 1.75 n, majd 3.5 n. káliumchloridoldatot iktattam a két elektrod közé. A két mérés különbségét a 3.5 n káliumchloridoldat közbeiktatása alkalmával nyert értékből le kell vonni s megkapjuk a diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erő értékét.

Az elektromotoros erőt Pogendorff-Du Bois-Raymond-féle módszerrel mértem; áramjelzőül kapillárelektromotort használtam. A kompenzáló elektromotoros erőt egy akkumulátor szolgáltatta, melynek elektromotoros erejét hiteles Weston-elemmel ellenőrzött Clark-féle elemmel határoztam meg.

Az oldat hydrogenionkoncentrációját a következő, Nernst-től származó egyenlettel számíthatjuk ki:

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{R \cdot T}{\varepsilon \cdot 0.4343} \cdot \log [\text{H}^+]$$

¹ loc. cit.

² A használt stearinsav olvadáspontja 69.1 C⁰ volt.

³ Vezetőképesség-vizet Th. Paul módszerével állítottam elő. Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 179 (1914).

⁴ Bjerum: Zeitschr. f. phys. Chemie 53, 429 (1905).

Ez egyenletben π_1 a megmért elektromotoros erő, π_0 pedig az az elektromotoros erő, melyet akkor kapunk, ha az oldatban a hydrogenionok koncentrációja 1 norm., T az abszolút hőmérséklet, $R = 0.08207 \cdot \varepsilon = 96540$.

Ismerve a hydrogenionok koncentrációját, a hydroxylionokét kiszámíthatjuk a következő egyenlettel:

$$[\text{OH}'] = \frac{k_v}{[\text{H}']}$$

ahol k_v a víz disszociáció-állandóját jelenti, melynek értéke 30°C -on $1.85 \cdot 10^{-14}$

Minden mérésemet termoregulátorral felszerelt termostatban végeztem, melyben a hőmérséklet ingadozása 0.2°C -on belül volt.

A mérések eredményei.

A vizsgált oldatok vezetőképességének mérése alkalmával azt tapasztaltam, hogy 60°C -nál magasabb hőmérsékleten az oldat vezetőképességének értéke változatlan marad, miután az oldat felvette a kísérleti hőmérsékletet. Ha azonban az oldatot 60°C -nál alacsonyabb hőmérsékletre, vagyis az oldat zselatinosodásának hőmérséklete alá hűtjük, vezetőképessége nem veszi fel azonnal végleges értékét, hanem csökken és lassan közeledik egy határértékhez. Minél töményebb az oldat, annál későbbben állapodik meg vezetőképessége egy végleges értéknél. 1. táblázatban összefoglalt adatok két kísérletemre vonatkoznak, melyeket 0.1 és 0.01 molos oldatokkal végeztem. 80°C -ról 30°C -ra hűtöttem le az oldatokat s miután a hőmérséklet ki egyenlítődt, mértem vezetőképességük időbeli változását.

1. táblázat.

0.1 molos oldat		0.01 molos oldat	
Idő órákban	$10^3 K$	Idő órákban	$10^3 K$
0.5	1.1320	0.5	0.3740
1	1.0835	1	0.3052
3	0.9883	2	0.2880
8	0.9211	3	0.2770
12	0.8595	4	0.2756
14	0.8501	12	0.2770
24	0.8508	—	—

0.1 molos oldat vezetőképessége végleges értékét kb. 14 óra múlva, az 0.01 molos oldaté kb. 4 óra múlva érte el. E méréseim után ugyanezeket az oldatokat lehűtöttem 10°C -ra és 48 óra múlva ismét visszahelyeztem őket a 30° -os termostatba s újból mértem vezetőképességüket. Azt találtam, hogy a 0.1 molos oldat vezetőképessége 0.0007121 -ről 0.0008529 -re, a 0.01 molosé 0.0002542 -ről 0.0002851 -re növekedett. Ez utóbbi értékek igen közel megegyeznek az 1. táblázatban feltüntetett határértékekkel. Ez a megállapítás arra enged következtetni, amint erre már régebbi kutatók is rámutattak, hogy a nátriumstearátgélben reverzibilis folyamat megy végbe. Így Mc Bain elmélete szerint a szappanoldatokban egyensúly van gél és sol között. Martin Fischer kölcsönös oldódást tételez föl szappan és víz

között. Ez utóbbi feltevessel is megmagyarázható a fent említett jelenség. Hőmérséklet emelkedésével rohamosan növekszik a szappannak vízben való oldékonysága és csökken a víznek szappanban való oldékonysága. Ha szappanoldatot lehűtünk, egy túltelített oldat keletkezik, melyből a szappan lassan kiválik s egyúttal vizet old fel magában. Ez a folyamat idézheti elő az oldat vezetőképességének bizonyos ideig tartó változását. Kétségtelen, hogy a szappanok hidegen nagymennyiségű vizet képesek fölvenni. Hogy azonban a szappangéleken lévő víz oldott víznek tekinthető-e, nagyon kétséges és ez a föltevés több tapasztalati ténnyel ellentmondásban van. A legkoncentráltabb szappangélekből is folyadék préselhető ki. Fischer elmélete szerint e folyadék összetételének adott hőmérsékleten állandónak kellene lenni, ez a folyékony fázis egy telített szappanoldat volna. Ennek ellenkezőjéről egyszerű kísérlettel győződhetünk meg. Készítettem két nátriumstearátgél, az egyik 20%, a másik 5% nátriumstearátot tartalmazott. Több héten át szobahőfokon állni hagytam a két mintát, azután szétnyomkodtam őket s a kipréselt folyadékot megsűrtem s meghatároztam a szűrlet nátriumtartalmát.¹ A 20%-os gélből nyert szűrlet 0.21% nátriumot, az 5%-os nyert szűrlet pedig 0.11% nátriumot tartalmazott. E meghatározások alapján a folyékony fázis összetétele függ a gél nátriumstearát-tartalmától. Tekintve a szappangélek kristályos szerkezetét is, valószínűbbnek látszik, hogy a szappangéleken lévő víz csupán mechanikailag van lekötve, a gél sajátságos fonál-szövevei, csomói által körülzárva. Legfeljebb az a kérdés vethető föl, vajjon a szilárd fázis komponensei kristályvízmentes vegyületek-e, avagy hidratok.

Ha nátriumstearátnak nagyon híg oldatát ($1/1000$ molos) hűtjük is le magasabb hőmérsékletről alacsonyabbra (pl. 30°-ra), az oldat nem marad homogén. Tekintsük a nátriumstearátgél egy oly heterogén rendszernek, melyben a szilárd fázist nátriumstearát és a hidrolízis folytán képződött stearinsav, a folyékony fázist nátriumstearát és nátriumhydroxyd alkotja. Ugyanis a stearinsavnak vízben való oldékonysága oly kicsi, hogy annak hidrolízis folytán képződött minimális mennyisége is a szilárd fázisba kerül, amiért az oldatot stearinsavra nézve telítettnek tekinthetjük. Ez esetben mint heterogén hidrolites egyensúlyra vonatkozólag a következő egyenleteket írhatjuk fel:

- 1.) $[Na'] \cdot [OH'] = k_b \cdot [NaOH]$
- 2.) $[H'] \cdot [St'] = L_a$
- 3.) $[Na'] \cdot [St'] = L_b$
- 4.) $[H'] \cdot [OH'] = k_v$

Ahol a zárójelben levő jelzések az ion-, illetőleg a molkoncentrációkat jelentik. L_a a stearinsav, L_b a nátriumstearát oldékonysági sorozatát, k_v a víz, k_b a nátriumhydroxyd disszociációállandóját jelenti. A fenti egyenletrendszerből kapjuk a következő egyenletet:

$$[NaOH] = \frac{L_b \cdot k_v}{L_a \cdot k_b} = \text{const.}$$

Ez egyenlet szerint a nátriumhydroxyd koncentrációja mindaddig állandó volna, amíg nátriumstearát és stearinsav jelen van a szilárd fázisban. Meg-

¹ Nátrium meghatározása végett a szűrlet aliquot részét sósavval megsavanyítottam, megsűrtem, bepárologtattam, a kiszáritott nátriumchloridot mértem.

határoztam 30 C⁰-on különböző koncentrációjú oldatokból nyert gélek fajlagos vezetőképességét és hydroxylionkoncentrációját. Meghatároztam a rendszer ultraszűrőssel megszárt folyékony fázisának vezetőképességét és stearinsavtartalmát. E méréseim adatai egyensúlyállapotra vonatkoznak, melynek beálltáról az előzőekben ismertetett módon győződtem meg. Az ultraszűréseket Bechold-féle berendezéssel végeztem, szűrőanyagul pedig jégécetes kollodiummal impregnált szűrőpapirost használtam. A szűrlet stearinsavtartalmát úgy határoztam meg, hogy annak aliquot részét, rendszeren 100 cm³-ét sósavval megsavanyítottam, kissé fölmelegítettem, lehülés után a kiváltott stearinsavat keményített szűrőpapirosra megszűrtem. A leszűrt stearinsavat a szűrőpapirosról éterrel leoldottam. A stearinsavról leszűrt oldatot, mely esetleg még stearinsavat tartalmazhatott, szárazra bepároltam, a száraz maradékot éterrel kimostam s az ebből kapott szűrletet az előbbi éteres oldattal egyesítettem. Az étert elpárologtattam, a száraz maradékot kiszáritottam és mértem.

E méréseim eredményeit a 2. táblázat tünteti fel.

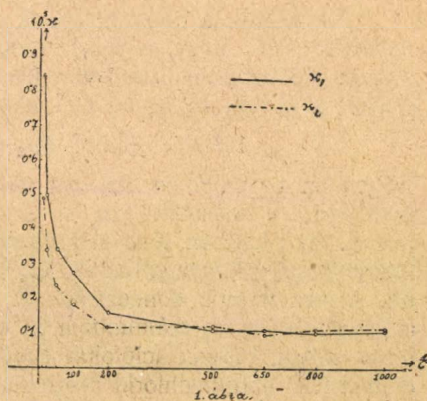
2. táblázat.

C	10 ³ K ₁	10 ³ K ₂	π_1 ¹⁾	10 ⁴ . [OH']	10 ⁴ . [HSt]
0.1	0.8501	0.4962	0.9811	9.6	1.7
0.05	0.5061	0.3428	0.9751	7.5	1.9
0.02	0.3428	0.2421	0.9694	6.2	3.4
0.01	0.2754	0.1875	0.9671	5.6	4.3
0.005	0.1596	0.1142	0.9460	2.5	5.8
0.002	0.1129	0.1208	0.9347	1.62	7.6
0.00153	0.1106	0.1014	0.9384	1.85	7.3
0.00125	0.1118	0.1094	0.9398	1.74	7.7
0.001	0.1134	0.1169	0.9401	1.98	7.2

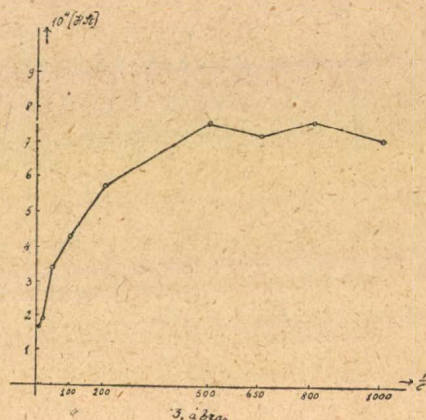
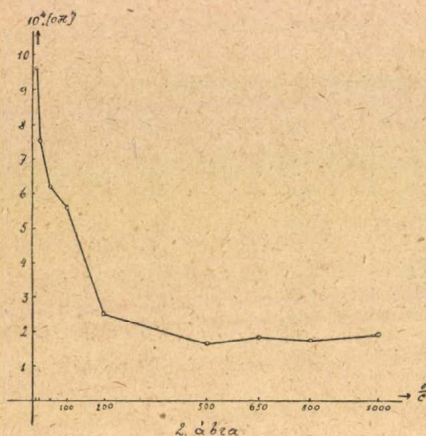
¹⁾ $\pi_0 = 0.3373$; $k_v = 1.85 \cdot 10^{-14}$.

C jelenti az oldatok molkoncentrációját, melyekből a vizsgált gélek származtak, K₁ gél, K₂ a szűrlet fajlagos vezetőképessége, π_1 a képezett elem elektromotoros ereje, [OH'] a gél hydroxylion-koncentrációja, [HSt] a szűrlet stearinsavkoncentrációja. Ez utóbbi egyenlő az oldatban lévő nátriumstearát koncentrációjával, mert a szabad stearinsav oldékonysága elhanyagolhatóan kicsi. — Amint látható, a rendszer vezetőképessége növekszik a rendszerben lévő nátriumstearát mennyiségével. A szűrlet vezetőképessége általában kisebb, mint a meg nem szűrt rendszeré. (1.

ábra.) A különbség annál nagyobb, minél több a rendszerben lévő nátriumstearát mennyisége. A hígítás növelésével a két érték mindinkább közeledik egymáshoz. E megállapítás arra enged következtetni, hogy a rend-



szerben lévő ionizált kolloidrészecskék mennyisége annál nagyobb, minél több nátriumstearátot tartalmaz a rendszer. Minthogy nagyhígítás mellett (500-szoros és annál nagyobb) a rendszer megszárt folyékony fázisának vezetőképessége ugyanaz, mint az eredeti rendszeré, azért e hígítások esetében a folyékony fázist legalább is praktice valódi oldatnak tekinthetjük. Ez a jelenség összhangban van azzal is, hogy 1. a rendszerben lévő hydroxylionok koncentrációja csökken a hígítással s megfelelő nagy hígítás mellett a meghatározott értékek állandóknak mutatkoznak (2. ábra); 2. a szűrletben talált stearinsav, vagyis a molekulárisan oldott nátriumstearát mennyisége a hígítás növelésével növekszik egy határértékig, úgy hogy 500-szorosnál magasabb hígítás mellett a meghatározott értékek közel megegyeznek egymással. (3. ábra.) Ezek szerint, ha a rendszerben a szilárd fázis mennyisége kicsi, a makroheterogen hidrolites egyensúlyra vonatkozó egyenlet $\left([NaOH] = \frac{L_b \cdot k_v}{L_a \cdot k_b} = const.\right)$ alkalmazható.



Ez alapon a nagy hígítások mellett végzett méréseim adatai felhasználhatók arra, hogy a stearátionok mozgékonyaságát, valamint a nátriumstearát oldékonysági szorzatát kiszámítsuk. A rendszer vezetőképességének értékét a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$10^3 K_1 = [OH^-] \cdot (I_{Na} + I_{OH}) + [St^-] \cdot (I_{Na} + I_{St})$$

Ebben az egyenletben az első tag a hidrolízis folytán képződött nátriumhydroxyd, a második tag a disszociált nátriumstearát vezetőképességét jelenti. Az oldatban lévő stearinsav vezetőképességét az előzőekben említett indokolással elhanyagolhatjuk. I_{Na} , I_{OH} , I_{St} az ionok mozgékonyaságát jelentik. A stearátionok koncentrációját, $[St^-]$, a szűrlet nátriumstearátkoncentrációjának értékéből számítottam ki oly módon, hogy a nátriumstearátnak, mint binér sónak, disszociációfokát egyenlőnek vettem az ugyanolyan koncentrációban lévő nátriumchlorid disszociációfokával. A fenti egyenlet segítségével, minthogy I_{St} -n kívül mindegyik tag értéke ismeretes, a stearátionok mozgékonyasága kiszámítható. A nátriumstearát oldékonysági szorzatát: $L_b = [Na^+] \cdot [St^-]$ egyenlet felhasználásával számítottam ki. E számítások eredményeit a 3. táblázat tünteti fel.

3. táblázat.

$I_{Na} = 56.41$

$I_{OH} = 211.54$

C	$10^3 K_1$	$10^4 \cdot [OH^-]$	$10^4 \cdot [St^-]$	$10^4 \cdot [Na^+]$	$L_b \cdot 10^7$	I_{St}
0.002	0.1129	1.62	7.43	9.05	6.72	37.10
0.00153	0.1106	1.85	7.13	8.98	6.40	29.27
0.00125	0.1118	1.74	7.53	9.27	6.98	30.16
0.001	0.1134	1.98	7.04	9.02	6.35	29.37
Középérték --- ---					6.61	31.35

A táblázatban összefoglalt mérési adataim szerint a rendszer lúgossága a rendszerben lévő nátriumstearat mennyiségével növekszik, a molekulárisan oldott nátriumstearat mennyisége pedig csökken. Az, hogy a rendszerben a nátriumhydroxyd koncentrációja a szilárd fázis nátriumstearat-tartalmával növekszik, holott ennek állandónak kellene lenni, ha csak oldási és disszociációs folyamatok mennének végbe a rendszerben, egy indokolt föltevessel magyarázható. És pedig föltehető az, hogy a hidrolízis folytán felszabadult stearinsav a hidrolites bomlás bizonyos fokáig, mely a szilárd fázisban lévő nátriumstearat mennyiségétől függ, a rendszerből eliminálódik, valószínűleg azáltal, hogy a stearinsav és nátriumstearat között adszorpciós folyamat megy végbe. Adszorpció folytán a stearinsav nátriumstearatmolekulákat köt le, melyek védőburokszerűen körülövezik. Ily módon képződött molekulakomplexumok elektrolites disszociációt szenvednek oly módon, hogy az adszorbeált nátriumstearat molekuláinak nátriumionjai, mint pozitív töltésű ionok lehasadnak, a negatív töltésű ionok pedig komplexionok, ionizált kolloidrészecskék lesznek. Eszerint érthetővé válik a szűrlet molekulárisan oldott nátriumstearat-tartalmának csökkenése is. Ugyanis a növekvő mennyiségű nátriumhydroxyd nátriumionjai és a kolloidionokhoz tartozó nátriumionok a nátriumstearat disszociációfokát s így oldékonyságát is csökkentik.

A nátriumstearat oldékonysági szorzatának és a stearationok koncentrációjának ismerete alapján kiszámíthatjuk a rendszerben lévő nátriumionok koncentrációját: $[Na^+] = \frac{L_b}{[St^-]}$.

Az így számított értékek nagyobbak, mint azok, melyeket úgy kapunk, hogy a szűrletben lévő stearat- és hydroxylionokkal aequivalens nátriumionok koncentrációjának értékeit összegezzük. A különbségnek fenti föltevés helyessége esetében egyenlőnek kell lenni ama nátriumionok koncentrációjának értékével, melyek mint pozitív töltésű ionok a negatív töltésű kolloidionokhoz tartoznak. Ezek szerint a rendszer specifikus vezetőképességét a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$10^3 K = [Na^+] \cdot I_{Na} + [OH^-] \cdot I_{OH} + [St^-] \cdot I_{St} + C' l_c$$

C' a kolloidális ionok grammaequivalenseinek számát, l_c pedig azoknak aequivalens vezetőképességét jelenti. Az elektroneutralitásból következik, hogy

$$[Na^+] = [OH^-] + [St^-] + C'$$

A két egyenlet segítségével úgy C' , mint l_c értéke kiszámítható. Erre vonatkozó számításaim eredményeit a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat.

C	$K_1 \cdot 10^3$	$10^4 \cdot [\text{OH}^-]$	$10^4 \cdot [\text{HS}^-]$	$10^4 [\text{S}^{2-}]$	$10^3 \cdot [\text{Na}^+]$	$10^3 \cdot C'$	l_c
0.1	0.8501	9.6	1.7	1.66	3.88	2.70	(142)
0.05	0.5061	7.5	1.9	1.86	3.55	2.61	54.2
0.02	0.3428	6.2	3.4	3.33	1.98	1.03	86.9
0.01	0.2754	5.6	4.3	4.21	1.57	0.59	94.0
0.005	0.1596	2.5	5.8	5.68	1.16	0.34	68.9

A számítások eredményei szerint az ionizált ultramikronok koncentrációja, C' , a rendszer nátriumstearát-tartalmával növekszik, a l_c értékei pedig egy középérték körül szabálytalanul változnak, melytől, tekintve az alkalmazott módszereknél elkerülhetetlen hibaforrásokat, nem túlságosan térnek el. Ez utóbbi megállapítás indokoltá teszi ama föltevést, mely szerint határozott egyensúly van a molekulárisan oldott és elektrolitesen disszociált nátriumstearát, nátriumhydroxyd, az ionizált kolloidrészecskék és a szilárd fázis komponensei között.

Az ionizált kolloidrészecskék quantitativ összetételére, valamint az adszorpciós folyamat mechanizmusára vonatkozólag e kísérleteimből következtetést vonni nem lehet. Valószínű, hogy a nátriumstearát ionizált ultramikronjainak szerkezete a rendszer nátriumstearát-tartalmával változik. Feltehető az a jelenség, hogy a kolloidionok mozgékonyasága, dacára elképzelhető nagy dimenziójuknak, jóval magasabb, mint a stearácionok mozgékonyasága. Ez valószínűleg azzal függ össze, hogy a kolloidionok töltésének száma egynél nagyobb.

Nem hagyható figyelmen kívül a rendszer vezetőképességének meghatározásánál a szilárd fázis mechanikai hatása (keresztmetszet-megváltozás, viszkozitás), melyeknek érthető módon befolyásolnia kell az oldat vezetőképességét. E hatások számításaimnál nem voltak tekintetbe véve. Ez oknál fogva nem is óhajtom azt állítani, hogy a meghatározott értékek a kolloidionok mozgékonyaságának abszolút értékeit jelentik. Kielégítően bizonyítják azonban e mérések azt, hogy a nátriumstearát és így valószínűleg más szappan oldódását is, továbbá a szappangélek szerkezetét az elektrolites disszociáció, a tömeghatás és az adszorpció törvényeivel kielégítően megmagyarázhatjuk.

Az illóolajok képződése a növényekben.¹

Irta: *Lakner Antal.*

Mióta a Bayer-féle asszimilációs szénhydrát-szintézis-elmélet körülbástyázása napról-napra sikerültebbnek látszik, a természet legcsodálatosabb laboratóriumában, az élősejtekben, lefolyó más irányú kémiai reakciókra is ráterelte a figyelmet. A fény energiája a növényi sejtben főleg kémiai energiává alakul át, amely azután igen sokféle irányban, szükségképpen kémiai reakciókat hoz létre. A végeredményben keletkező vegyületek minőségét, melyek szövetvényes reakciók sorozatán keresztül képződnek, a növényfaji sajátosága és az egyedek sejtjeiben működő, eddig ismert és ismeretlen erők döntik el.

¹ Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1925. évi március hó 31-én tartott 203-ik ülésén.

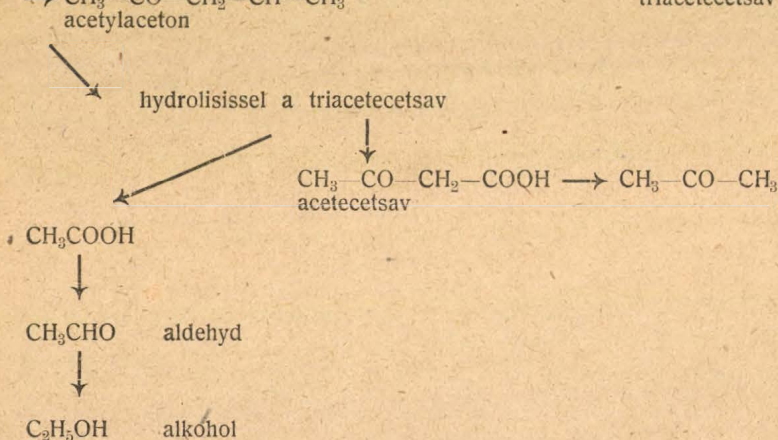
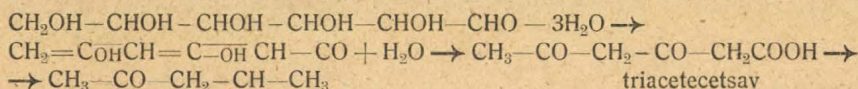
Ha megfigyeljük az egyes növényfajok által létrehozott vegyületeket, akkor azok sokasága és változatossága folytán nem tudunk semmiféle szabályszerűséget találni a termelt anyagokat és a növényfajokat illetőleg. Ha azonban a vegyületek egy kisebb csoportjára terjesztjük ki vizsgálatainkat, akkor már majdnem törvényszerűséggel állunk szemben. Egy ilyen csoportot képeznek például az alkaloidák, vagy ami most bennünket érdekel, az illatanyagok; ugyanis azt tapasztaljuk, hogy bizonyos rokonnövényeknek ugyanazon vegyületcsoport képezi az illatanyagát. Az alábbi táblázatban össze van foglalva néhány növénycsalád, az illóolajukban jellemző vegyületcsoportok és a jellemző vegyületek.

Család	Vegyületcsoportok	Jellemző vegyületei
Pinaceae... ..	Terpenszármazékok	Pinen, sylvestren, borneol
Gramineae... ..	Telítetlen alkoholok, aldehidek	Geraniol, citral, linalool, citronellal, methylheptenon
Aracaceae... ..	Terpenek, sesquiterpenek	—
Liliaceae... ..	a) Allylvegyületek b) Cyklusos ketonok	Allylsulfid Iron, jonon
Zingiberaceae... ..	Terpen és aromás alkoholok	Cineol, terpineol, eugenol, fahéjsavesterek stb.
Piperaceae... ..	Terpenek és sesquiterpenek aromás alkoholszárm.	Phellandren, dipenten, cadinen, apiol, dilapiol
Santalaceae... ..	Terpenalkoholok	β -, γ -santalen, santalol
Lauraceae... ..	Terpenek, aromás phenolok, aldehidek és esterek	Eugenol, fahéjaldehyd, fahéjsavesterek
Rosaceae... ..	Telítetlen alkoholok, benzolszármazékok	Geraniol, citronellol, benzaldehyd, anizsaldehyd stb.
Geraniaceae... ..	Mint fent	Linalool, citronellol, geramol stb.
Compositae... ..	Terpen- és camphorszármazékok	Tanacetone, azulene, anethiol stb.

Megfordítva bizonyos illatanyag-csoportokhoz mindig megfelelő növénycsaládot is találhatunk, pl: az anethol és a hozzá közelálló vegyületekhez az Umbelliferae-család kapcsolódik (Foeniculum vulgare, Punpinella anisum, Osmorrhiza longistilis stb.). Nagyon fontos körülmény az, hogy ott, ahol valamilyen uralkodó vegyületet találunk, ott feltaláljuk nemcsak az isomer vegyületeket mint kísérő vegyületeket, hanem azok derivatumait is. Pl. az eugenol mellett nemcsak az isoeugenolt találjuk meg, hanem más ugyan-

ezen vegyületcsoporthoz tartozó vegyületeket is, az eugenolmethylért, — a saffrol mellett a chavibetolt és homologjait, — a redukciós, hydrált vagy oxydációs vegyületeket is. Ez a körülmény azt a következtetést vonja maga után, hogy az illóolajok alkatrészei közös, a növényfajnak vagy növényegyednek megfelelően törzsvegyületekből építődik fel. Legfontosabb kérdés már most az, hogy hogyan keletkeznek az egyes kiindulási vegyületek. Természetesen itt ma még biztosat nem mondhatunk, de az eddig összehordott adatok teljesen azon elméletet támogatják, hogy a szénhydrátok lebontási termékeinek kondenzációjából keletkeznek. Ezen elmélet szerint, amely Collie-tól¹ származik, a szénhydrátok lebontásából keletkező ketomethylen — CH_2CO — csoport, vagy ennek láncolatából keletkező hasadási termékek az alapvegyületek, amelyek a szénhydrátokból egyszerű vízkilépéssel és atomátrendeződéssel keletkeznek a $\text{CH}-\text{OH}-\text{CH}-\text{O}^-\text{H}-\text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CO}-$ képlet szerint. Ezek és az ehhez hasonló vegyületcsoportok nemcsak jól kondenzálhatók, hanem nagyon reakcióképesek is. A növények fiziológiája szempontjából éppen ezen tulajdonságuknál fogva igen fontosak és figyelemreméltóak. Ha e folyamatot egy aldohexosen képzeljük elvégezve, akkor egész sorozata keletkezik azoknak a vegyületeknek, amelyekkel az illóolajok alkatrészei előállíthatók, sőt azokban elő is fordulnak, noha lehetséges az is, hogy az illóolaj vízgőzzel való desztillálásánál a már kész vegyületekből hydrolizis folytán keletkeznek.

E szerint:

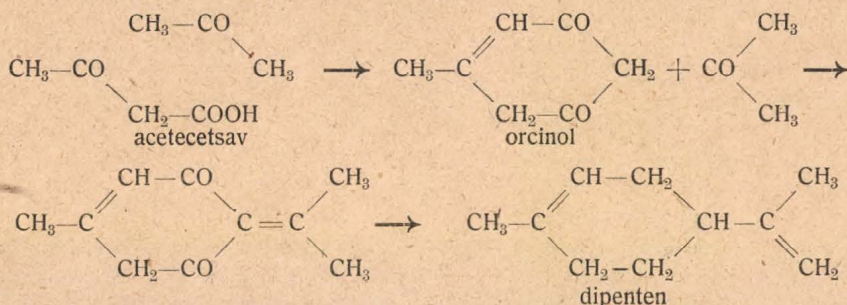


Ezen termékekből az acetylaceton, aceton, ecetsav, acetaldehyd és az alkohol tényleg elő is fordul sok növény illóolájában. Ugyanilyen módon keletkezhethet a diacetyl $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ is, amely nagyon gyakran található fel a legkülönbébb növénycsaládokból kikerülő illóolajok desztillációs vizében. Támogatja ezt a feltevést a furfurool és az illóolajokban feltalálható furfurolszármazékok előfordulása is, amely már tulajdonképp egyszerűsége mellett is kész illatanyag. Collie az így nyert lebontási termékekből

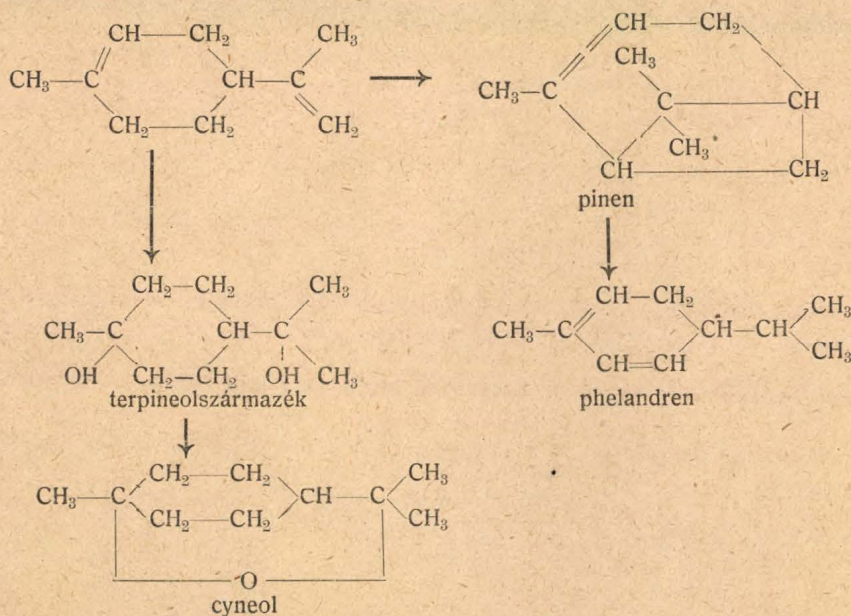
¹ Journ. Chem. Soc. London, 1907. 91. 1806.

egyszerű kondenzálással négy elméleti csoportot állított fel, amelyeknél a keletkező termékek bizonyos megszorításokkal összevágtnak az egyes növényfajokból nyert illóolajok kvalitatív összetételével.

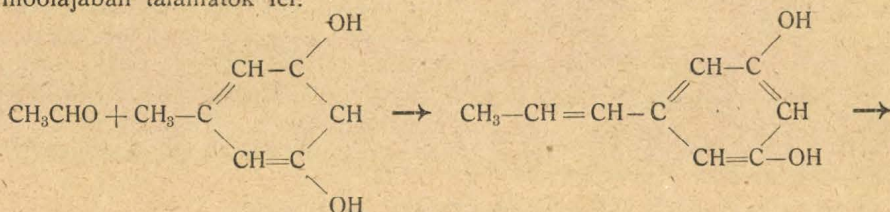
A fenyőfélék illóolajainak keletkezése ilyenformán képzelhető el:

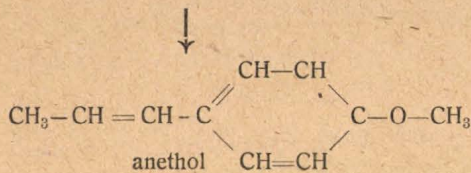
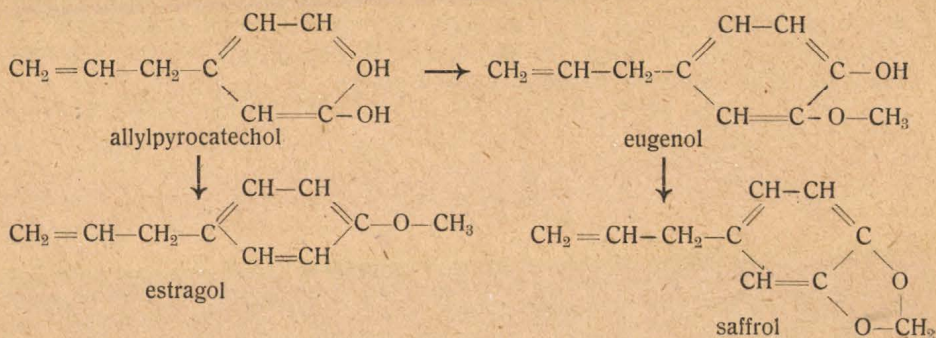


A keletkező dipenten azután a következő legfontosabb tagokkal, a legváltozatosabb terpenvegyületek kiindulási anyaga lehet.

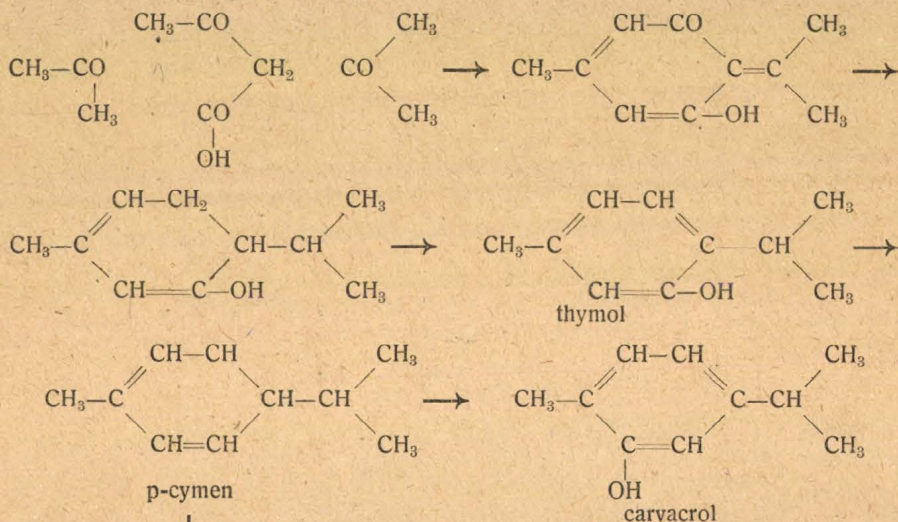


Ha az orcinol enol-formájára nem acetone, hanem acetaldehyd hat, akkor olyan vegyületcsoport keletkezik, amelynek jellemző tagjai az ernaős virágúak illóolajában találhatók fel.





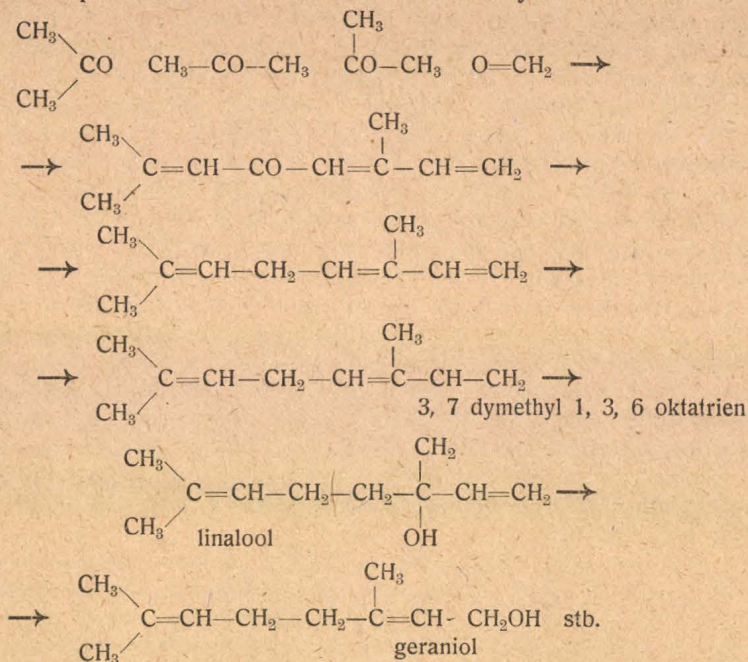
Carum ajowan, Origanum hirsutum, Origanum smyrneum stb. olajaiban fordulnak elő és ugyanazon módon redukcióval vagy oxidációval keletkezhetnek, mint a megelőző csoportnál.



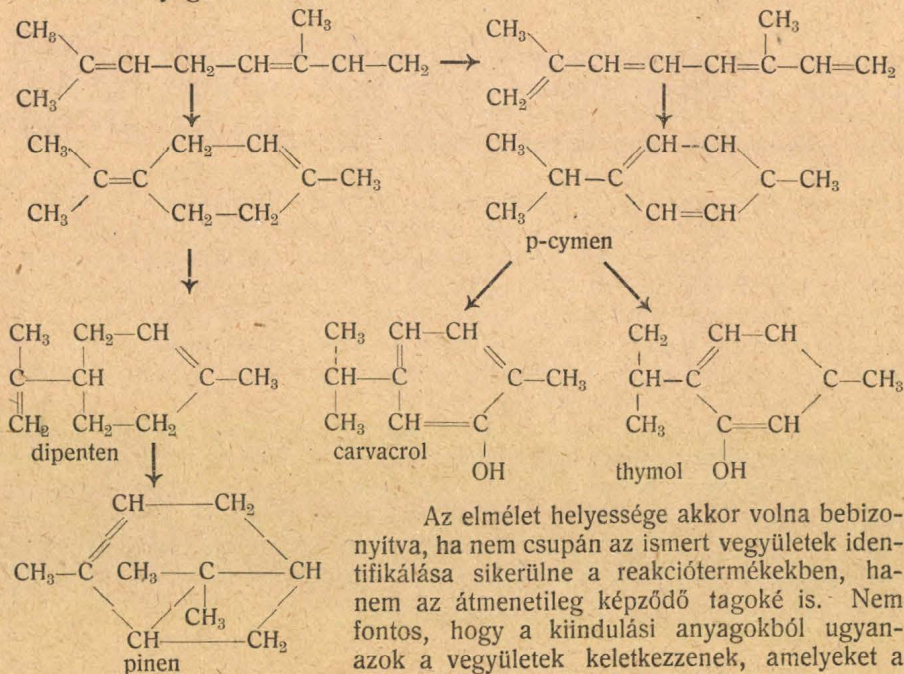
Ezekhez hasonló gyűrűalakzat akkor is képződik, ha két molekula acetone és egy molekula acetecetsav kondenzálódik. Így olyan vegyületcsoportot kapunk, amelynek tagjai főleg a Thymus serpillum,

Collie elméletének legérdekesebb és tagokban leggazdagabb csoportja úgy keletkezik, ha három acetone- vagy egy phorone-molekulára egy formaldehydmolekula hat. Ezen esetben a kondenzáció nagyon bonyolult módon folyhat le, és a keletkező vegyületeknek többféle kiindulási alapanyaguk lehet. Keletkezhetnek nyílt szénláncú termékek és ezek, miután telítetlen vegyületek, a tapasztalat szerint könnyen átalakíthatók ciklusos vegyületekké.

Az ezen csoportban feltételezett kondenzáció lefolyása következő:



A fenti 3, 7 dimethyl 1, 3, 6 oktatrien még más vegyületcsoportok kiindulási anyaga is lehet:



Az elmélet helyessége akkor volna bebizonyítva, ha nem csupán az ismert vegyületek azonosítása sikerülne a reakciótermékekben, hanem az átmenetileg képződő tagoké is. Nem fontos, hogy a kiindulási anyagokból ugyanazok a vegyületek keletkezzenek, amelyeket a

fenti feltevés előir, de szükséges, hogy illatanyag keletkezzék. A reakciót soha sem tudjuk úgy irányítani, mint ahogy a növényi sejtekben lefolyik, akárhányszor ismételjük is meg azt, a legkülönbözőbb módszereket alkalmazva. Hogy a mesterséges kondenzációnál olyan melléktermékek keletkeznek, amelyek a növényi produktumokban nincsenek jelen, az kevéssé mond ellene az elméletnek. Ez éppen a fenti megállapításunknak eredménye. Collie¹-nek nagyon fontos érve, hogy diacetylacetonból $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hatására orcinolt állított elő. Ez, noha a kiindulási anyaga más volt, teljesen fedi fenti feltevését, mert a diacetylaceton is úgy fogható fel, mint egy szénhidrátból derivált vegyület. Az orcinolból pedig több olyan vegyület állítható elő, amely kimondottan illatanyag. Maga az orcin vagy orcinol szintén növényi eredetű és a *Rocella tinctoria*, *Lacnora*-féle zuzmókban fordul elő. A *Sparassis spinosa* nevű gomba anyagszeréje alkalmával egy kristályos, kellemes illatú anyagot hoz létre. Ez Wedekind és Fleischer² szerint orcinszármazék, amit Späth és Jeschki³ is megerősítettek. Ugyanilyen származék az *Evernina prunastri* nevű tölgyfamóha illatanyaga is. Nem fogadhatók el azonban érvül a hasadási termékek azonossága, mint például acetone és levulinsav a geraniol származékokból, mert ezek hasadhatnak le más vegyületekből is, amelyek nem illatanyagok.

A fenti elmélet igazolására többféle módot választhatunk. Legegyszerűbb volna a szénhidrátok hasadási termékeivel egy megfelelő kulturát öntözni és a növény illóolájának szaporulatát figyelemmel kísélni. Azonban egyes hasadási termékek a növényekre már igen nagy hígításban is mérgezőleg hathatnak, azonkívül beigazolt illóolajszaporulat esetén sem lehet eldönteni, hogy az tényleg a locsolásra használt vegyületből keletkezett-e, vagy tisztán csak ingerhatásra, amit gyakran megfigyeltek.

Miután Collie korábbi dolgozataiban már foglalkozott azon kondenzációs folyamatokkal, amelyek ciklusos vegyületcsoportokhoz vezettek, jó kiindulási anyagnak ígérkezett a formaldehiddel való kondenzáció is. Az irodalomban erről sok értekezés található és sok érdekes termék van leírva. Ezek közt vannak ugyan illatos vegyületek, de nincsenek olyanok, amelyek egy illatanyagvegyület-csoportnak a gerincét képezhetnék. Azonkívül ezek a kísérletek nem olyan körülmények között végeztek, mint amilyeneket a növényi sejtekben feltehetünk (nagy hígítás, alacsony hőfok stb.) vagy nincsenek meg azok a követelmények, aminek már ismert hasonló kondenzációknál tapasztalhatunk (pl. a nagyon alacsony lúgkoncentráció és a hosszú idő). Nagyon fontos továbbá a reakció menetére a lúg adagolása is. A lúgnak egyszeri hozzáadása egész más eredményt szolgáltat, mintha időközönként adagoljuk és figyelemmel kísérjük a reakció folyamán a lúg bizonyos mennyiségének a felhasználódását.

Mint említettem, kísérlet tárgyának azon csoportot választottam, amelynél feltételeken linaloolnak kellett volna képződnie. Sok meddő kísérlet után kaptam végre olyan terméket, amely illatanyagnak minősíthető, noha az is nagyon bonyolult összetételű keverék, amelyből nehéz és fáradságos az egyes komponensek kiválasztása és szétbontása. A termék főleg telítetlen szénhidrogénekből áll, brómot abszorbeálva gyantás terméket ad, amelyből

¹ Journ. Chem. Soc., London, 1903. 63, 122.

² Ber. d. Chem. G. 56. 2555, 2556.

³ Ber. d. Chem. G. 57. 471, 468.

kristályos terméket nem sikerült elkülöníteni. Az olaj egy frakciója keton természetű. Forráspontja 168°C . Elemzés szerint $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ brutto képlettel bír. Semicarbason vegyületének olvadáspontja 155°C , amely igen közel áll a már ismert methylheptanon semicarbason vegyületének olvadáspontjához (157°C). Miután a nyert termékből más vegyületet izolálni nem sikerült, alkoholban oldva 48 óráig aluminiumforgácson mercurichlorid jelenlétében redukáltam. Így olyan termék képződött, amelyben a telítetlen szén-hidrogének redukálódtak, amit az bizonyított, hogy sokkal kevesebb brómot volt képes felvenni, azonkívül a jelenlevő keton is alkohollá redukálódott, más, esetleg jelenlevő oxigéntartalmú vegyülettel együtt. A kapott termék fémkáliummal reagál, ami alkohol jelenlétére mutat. A termék kellemes linaloolra emlékeztető szagú, phtalsavanhydriddel és széndisulfiddal azonban nem adja annak jellemző reakcióit, úgy hogy azzal nem azonosítható. Sajnos, az anyag elégtelensége miatt nem lehetett behatóbb vizsgálat alá venni. Az egész vizsgálatnak eredményeképpen azonban leszűrhető az, hogy ha nem is azok a tagok keletkeznek, melyeket a Collie-féle elmélet alapján várhatunk, a vegyületek olyan csoportjai keletkeznek, aminőket a természet is létrehoz. A tagok szerkezetüknél fogva beilleszthetők a növények által szintetizált természetes illatanyag vegyületcsoportokba és nem lehetetlen, hogy a kísérleti körülmények változtatásával és a kísérleti technika előhaladásával bizonyos előre megjósolt tagok is előállíthatók lesznek.

Kísérleti rész.

1440 g aceton 45 g formaldehid keverékét egy jonon kondenzációs dobozban 15 liter vízben oldottam. Ezután naponta 170 cm^3 összesen mintegy $3\cdot4\text{ l } 20\%$ -os $\text{NaOH}\cdot\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1:3 arányú oldatot adtam hozzá, ügyelve arra, hogy a hőmérséklet állandóan $25\text{--}28^{\circ}\text{C}$ között maradjon és az oldat mindig alkalikus reakciót mutasson. 20—22 nap elteltével az egészet kiaethereztem, az acetonfőlöszeg és a lúg eltávolítása végett az aetheres oldatot vízzel többször kimostam s végül ecetsavval gyengén meg-savanyítva, az aethert ledesztilláltam. A maradék a kiindulási anyagnak $8\text{--}9\%$ -a. Ezt vacuumban frakcionáltam és mintegy $5\text{--}6\%$ olyan terméket kaptam, amely 10 mm nyomás alatt 150°C -on ment át. Az átdesztillált olaj fajsúlya $D_{15}=0\cdot8999$. $\alpha_D=+3^{\circ}30'$. Szaga kellemes aromás. A nyert olajat 10 mm nyomás alatt még egyszer frakcionálva, következő részleteket különítettem el:

I	---	---	---	---	80°-ig	$D_{15}=0\cdot8123$
II	---	---	---	---	86 " "	$=0\cdot8172$
III	---	---	---	---	95 " "	$=0\cdot8173$

További frakcionálás nem volt célravezető, mert az egész tömeg elgyantásodott, amit valószínűleg a jelenlevő aceton kondenzációs termékek okoztak vagy elősegítettek.

Az első frakció nagymennyiségű Br-ot nyel el.

Az égetés nem adott egységes eredményt; főleg telítetlen szén-hidrogénekből áll, oxigént nem tartalmaz. Jégbe hűtve száraz sósavgázzal telítve, kristályos terméket nem adott, ami azonban még nem zárja ki, hogy nem a terpercsoport szénhidrogénjeiből való. Napfényen elgyantásodik.

A második és harmadik frakció egyesítve egyenmű terméknek látszik.

Forráspontja 168 C°. Semicarbazidchlorhydráttal kaliumacetat jelenlétében 3—4 óra múlva kristályos csapadék keletkezik, amelynek olvadáspontja 155 C°.

0.2054 g adott CO₂: 0.5235 g H₂O: 0.0425 g-ot.

E szerint tartalmaz: C = 69.55; H = 23.19; O = 7.26%.

A maradékokat egyesítve, tízszeres térfogatú alkoholban oldva, alumíniumforgácson mercurichlorid jelenlétében 25 C°-on 48 óráig redukáltam. A redukciós termékből a középpárlat fémnátriummal hevesen reagál. Más alkoholelválasztási módszerekkel egyelőre nem kaptam eredményt. Az előpárlat Br-felvétele kisebb, jelezve, hogy a termék részben telítődött.

A phytoplankton fotoszintézisének kinetikai elmélete.¹

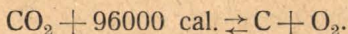
Irta: *Maucha Rezső.*

A vízben lebegő, életmódot folytató szervezetek összessége a plankton. Ez mechanikailag két részre bontható, t. i. a sűrű szitaszövetből készült planktonhálóval visszatartható ú. n. hálóplanktonra és a centrifugálással elkülöníthető törpe-, vagy nannoplanktonra. Nem a véletlen műve, hogy míg az 50 μ -nál nagyobb testátmérőjű egyedekből álló hálóplankton csaknem kizárólag állati szervezetekből tevődik össze, addig a nannoplanktont rendszerint teljes egészében többnyire egysejtű algák alkotják. Nem követünk el tehát durva hibát, ha nannoplankton helyett phytoplanktonról beszélünk.

Minthogy a phytoplankton algák autotroph módon táplálkoznak, azok a víz producensei közé sorolandók, sőt ma már általánosan azt tartják, hogy a phytoplankton lények tulajdonképpen a természetes vizek főproducensei, melyek szervesanyag termelése mellett a magasabb fejlettségű vízi növényzeté eltörpül. Feltűnő jelenség, hogy a nannoplankton lények e fontos hivatásuk ellenére rendkívül kicsinyek. E folyóirat hasábjain kifejtettem már,² hogy éppen a kicsiny testméretekkel járó nagy relatív testfelület képesíti a nannoplanktont fontos szerepének betöltésére; a fotoszintézis elméletét azonban az idézett helyen csak nagy vonásokban érintettem, mert az még részleteiben nem volt teljesen kidolgozva. Ezért alábbi sorokban óhajtom azt a chemiai kinetika törvényei alapján feldolgozva pótlólag ismertetni.

A vizet a benne élő phytoplanktonnal együtt makroheterogén rendszernek tekinthetjük. Ez a rendszer két folyékony fázisból, t. i. vízből, — mely tulajdonképpen híg CO₂ oldat, — és a nannoplankton lények sejtartalmából áll. Utóbbi vízben nem oldódik, mert félig áteresztő hárttyák határolják.

Az ilyen makroheterogén rendszerekben végbemenő chemiai folyamatok két részre bonthatók: a főfolyamatra, amely a nem oldódó fázisban, mint homogén rendszerben játszódik le és a diffúziós folyamatra, mely a két fázis között az anyagkicserélődést eszközli. Mi a nannoplankton fotoszintézisét és légzési folyamatát óhajtjuk vizsgálat tárgyává tenni, melyeknél a főfolyamat következő reverzibilis egyenlettel fejezhető ki:



¹ Szerző előadta a chemiai szakosztály 1925. évi február hó 24-én tartott 202. ülésén.

² Maucha Rezső: A fényintenzitás és hőmérséklet befolyása a phytoplankton fotoszintetikus folyamatának reakció-sebességére. *M. Chem. Folyóirat.* XXIX. 36. (1924.)

A fotoszintézis a felső nyíl irányában zajlik le. Ez tehát endothermás és monomolekulás folyamat, mihez az energiát a napfény sugárzó energiája szolgáltatja. Természetesen az időegység alatt megbontott CO_2 mólok számát a chlorophylltól elnyelt fényenergia nagysága szabja meg. Feltételezhető tehát, hogy állandó hőmérsékleten és fényintenzitásnál az időegység alatt a chromatophorák sejtnedvének térfogategységében állandó mennyiségű CO_2 molekula bomlik fel, illetőleg alakul át vízfelvétellel keményítővé. Hogy minő úton-módon megy ez a folyamat végbe, azt ma még biztosan nem tudjuk, bizonyos csak az, hogy előzőleg a CO_2 a fenti egyenlet értelmében megbomlik és a szénhidrátok szintézise valószínűleg a kémiai kinetika törvényei szerint folyik le. Joggal mondhatjuk tehát, hogy állandó hőmérsékleten és fényintenzitásnál a főfolyamat reakció-sebessége S állandó.

A nannoplankton lények légzési folyamata az alsó nyíl irányában megy végbe; ez tehát exothermás és bimolekulás folyamat. Ebben az esetben tehát oxigénmolekuláknak kell a vízből a nannoplankton lények protoplazmájába diffundálni, ahol azután a főfolyamat végbe megy.

A makroheterogén rendszerek kémiai kinetikája szempontjából már most két lehetséges esetet kell megkülönböztetnünk:

1. A diffúzió-sebesség kisebb, vagy egyenlő a nem oldódó fázisban, mint homogén rendszerben végbemenő főfolyamat reakció-sebességével; és
2. a diffúzió-sebesség nagyobb amannál.

Míg első esetben a nem oldódó fázis belsejébe diffúzió útján behatolt anyagok azonnal felhasználódnak a főfolyamat céljaira, addig a második esetben a főfolyamat az ugyanazon idő alatt bediffundált hatóanyagoknak csak egy részét dolgozza fel, úgy hogy a másik rész a nem oldódó fázis belsejében felhalmozódik. Ilyetén módon a phytoplankton lények chromatophoráiban állandó fényintenzitást és hőmérsékletet tételezve fel, az egyensúlyhelyzet beállta után állandó CO_2 koncentrációnak kell létrejönnie. Ezért első esetben a chromatophorák csak annyi CO_2 -t tudnak feldolgozni, mint amennyi ugyanazon idő alatt beléjük diffundál. Vagyis ekkor a diffúzió-sebesség korlátozza a főfolyamat reakció sebességét. Ezt a Nernst¹-féle egyenlet fejezi ki, amely szerint a makroheterogén rendszer sebességi állandója a két fázis határfelületével arányosan növekedik, vagyis:

$$N = D \omega$$

A második esetben ellenben az egyensúlyhelyzet beállta után csak annyi molekula tud bediffundálni, amennyit a főfolyamat ugyanazon idő alatt felhasznál. Tehát most a főfolyamat reakció-sebessége szabja meg a diffúzió-sebesség nagyságát. Ezért utóbbi esetben úgy foghatjuk fel a diffúzió-folyamatot, mintha a CO_2 a valódi diffúzió állandó tört részével egyenlő, kisebb értékű látszólagos diffúzióállandó mellett hatolna a chromatophorákba. Egyensúlykor ugyanis a felületegységen csak a

$$D c_{\text{CO}_2} - D c'_{\text{CO}_2} = \delta c_{\text{CO}_2}$$

különbséggel kifejezhető mennyiségű CO_2 molekula tud keresztül diffundálni. Itt c_{CO_2} és c'_{CO_2} a víz, illetőleg a sejtnedv CO_2 koncentrációját; δ pedig a CO_2 látszólagos diffúzióállandóját jelöli.

¹ W. Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. 47. 47. (1904.)

Ebből az egyenletből:

$$\delta = D \frac{(c_{\text{CO}_2} - c'_{\text{CO}_2})}{c_{\text{CO}_2}} \quad 1$$

ahol:

$$\frac{(c_{\text{CO}_2} - c'_{\text{CO}_2})}{c_{\text{CO}_2}} < 1$$

Ha $c'_{\text{CO}_2} = 0$, vagyis ha a diffúzió-sebesség kisebb, mint a főfolyamat reakció-sebessége (vagy egyenlő azzal), akkor fenti egyenletből $\delta = D$. Az 1. sz. egyenlet tehát mindkét esetet magában foglalja, s ezért a Nernst-féle egyenlőséget most általánosabban így is felírhatjuk:

$$N = \delta \omega \quad 2$$

Ha a reakció-sebességet a makroheterogén rendszer térfogategységére vonatkoztatva fejezzük ki, akkor:

$$v = - \frac{d c_{\text{CO}_2}}{d t} = k c_{\text{CO}_2} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2} - x} c_{\text{CO}_2} \quad 3$$

egyenlőséget kapjuk. Itt x a t idő alatt és c_{CO_2} koncentráció mellett bediffundált CO_2 mólok számát jelképezi, tehát azt az alábbi módon fejezhetjük ki:

$$x = \omega \delta t c_{\text{CO}_2} \quad 4$$

δ és c_{CO_2} állandók lévén, az ugyanazon idő alatt bediffundáló mólok száma arányos a két fázis érintkezési felületével. Ezért k logaritmikus függvénye ω -nak. Minthogy N arányosan, k pedig a logaritmikus függvény törvényszerűsége szerint növekedik ω -val, e két függvény csak két helyen lehet identikus, t. i.:

1. Az $\omega = 0$ helyen, ahol N és k függvények egyaránt elenyésznek, mert $N = \delta \cdot 0 = 0$ és $k = \frac{1}{t} \ln 1 = 0$, és

2. ω' helyen. Kell ugyanis egy olyan ω' helynek lenni, ahol N és k függvények azonos értékűek, mert k függvény logaritmikus növekedési mértéke sokkal nagyobb, mint az N függvényé. Ilyen módon már $\omega = 0$ és $\omega = \frac{1}{\delta t}$ helyek között fekvő véges szakaszon felveszi mindazon értékeket, melyeken az N függvény csak a 0 és ∞ közé eső helyeken halad keresztül. Egy meghatározott ω' helyen tehát értékeiknek találkozni kell. Vagyis itt:

$$k' = N' = \omega' \delta$$

miből:

$$\frac{k'}{\omega'} = \delta \quad 5$$

Könnyen beláthatjuk azonban, hogy k növekedésének logaritmikus törvényszerűsége csakis eddig a helyig tartható fenn, mert ha $\frac{k}{\omega}$ értéke nagyobb lenne mint δ , akkor a $\frac{k}{\omega} c_{\text{CO}_2} > \delta c_{\text{CO}_2}$ egyenlőtlenségnek kellene fennállania, ami pedig lehetetlenség, mert azt jelentené, hogy az egységnyi felületű nannoplankton az időegység alatt több CO_2 molekulát dolgozna

fel a makroheterogén rendszer alapján számítva, mint amennyi ugyanazon idő alatt felületén átdiffundálni képes. Ezen a helyen túl k tehát csak arányosan növekedhetik ω -val, mert ekkor a $\frac{k}{\omega} c_{CO_2} = \delta c_{CO_2}$ egyenlet áll fenn az $\omega = \omega'$ és $\omega = \infty$ között fekvő minden helyen. Ebből következik, hogy ω' -nél nagyobb minden egyéb ω helyen:

$$k = \omega \delta$$

Ez azt jelenti, hogy egy meghatározott ω' helyen alul a makroheterogén rendszer sebességi állandója ω -nak logaritmikus függvénye, azon túl pedig a Nernst-féle arányossági függvény lép életbe, mert itt már a CO_2 diffúzió állandója szab határt a k függvény logaritmikus növekedésének. Az 5. sz. egyenletből kapjuk, hogy ez az

$$\omega' = \frac{k'}{\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6$$

helyen következik be.

Ez a képlet fejezi ki a fitoplankton ama maximális határfelületét, amelyen keresztül éppen annyi CO_2 molekula tud még az egységnyi térfogatú vízben élő egyének testébe diffundálni, mint amennyit a k függvény logaritmikus növekedési mértékének törvényszerűsége megkíván.

Ekkor azt mondjuk, hogy a víz nannoplanktonnal telítve van, mert mint azt alább még kifejtjük, a nannoplankton termelésének előfeltételei az ω' felület elérésével megszűnnek.

Behelyettesítve a 6. sz. egyenletbe δ -nak az 1. sz. egyenletben feltüntetett értékét, kapiuk, hogy:

$$\omega' = \frac{k'}{D(c_{CO_2} - c'_{CO_2})} c_{CO_2} = p_{CO_2} \quad . \quad . \quad . \quad 7$$

ahol k' állandó, (mert az N és k függvények csak egy bizonyos helyen identikusak), nemkülönben D , valamint $(C_{CO_2} - C'_{CO_2})$ is állandók. Ha tehát a diffúzió-sebesség túlszárnyalja a fotoszintézis reakció-sebességét, akkor az egysejnyi tisztegető vízben élő nannoplankton összfelülete telítéskor egy a különböző vizek CO_2 koncentrációjával arányos nagyságot vesz fel.

Legyen most $c'_{\text{CO}_2} = 0$, akkor:

$$\omega'' = \frac{k'}{D} = p', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8$$

mely egyenlet szerint kisebb diffúzió-sebesség esetében a térfogategységnyi vízben élő nannoplankton összfelülete telítéskor független volna a víz CO₂ tartalmától, vagy más szóval, ilyenkor a különböző CO₂ tartalmú vizekben csak azonos felületű phytoplankton fejlődhetné ki.

E két eshetőség közül megfigyeléseim alapján az előbbit tartom lehetségesnek, mert azt tapasztaltam, hogy a természetes vizek nannoplanktonja annál gazdagabb, minél nagyobb volt annak hydrokarbonát lúgossága és szabad CO_2 tartalma, tehát hasznosítható CO_2 koncentrációja. De, hogy ez tényleg így is van, azt az alábbiakkal óhajtom beigazolni. Volt már róla szó, hogy ha a diffúzió-sebesség kisebb, mint a főfolyamat reakció-sebessége, csupán annyi CO_2 asszimilálódik, mint amennyi a sejtekbe diffundál és viszont, ha a főfolyamat reakció-sebessége a kisebb, akkor csak annyi CO_2 tud bediffundálni, amennyi ugyanazon idő alatt asszimilálódott; két-

ségtelen tehát, hogy mindkét esetben adott idő alatt csak annyi CO_2 diffundál az összfelületen keresztül, amennyi az egyes sejtek belsejében az alatt asszimilálódott. Hogy ezt matematikai formába önthessük, jelöljük az egységnyi térfogatú nannoplanktonban, — mint homogén rendszerben, — az időegység alatt asszimilált mólok számát S -el, az egyes egyedek testtérfogatát τ -val, azoknak a víz térfogategységében való számát telítéskor ν -vel, és írhatjuk, hogy együttvéve

$$m = S \nu \tau \dots\dots\dots 9$$

CO_2 molekula asszimilálódik az időegység alatt az egységnyi térfogatú víz phytoplanktonjában. Ennek tehát az egyensúlyhelyzet beállta után feltétlenül egyenlőnek kell lennie ama CO_2 mólok számával, amely az összfelületen az időegység alatt átdiffundál. Ez pedig nem egyéb, mint:

$$m = \nu \varphi \delta c_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots 10$$

ahol φ a nannoplankton egyedek átlagos testfelületét jelképezi. A 9. és 10. sz. egyenletekből következik, hogy:

$$S \frac{\tau}{\varphi} = \delta c_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots 11$$

Behelyettesítve ebbe az 1. sz. egyenletből δ -át írhatjuk, hogy:

$$\frac{S \tau}{\varphi} = D (c_{\text{CO}_2} - c'_{\text{CO}_2}) \dots\dots\dots 12$$

Ha $c'_{\text{CO}_2} = 0$, akkor:

$$\frac{S \tau}{\varphi c_{\text{CO}_2}} = D \dots\dots\dots 13$$

A 12. és 13. sz. egyenleteket a 7., illetőleg 8. sz. egyenletekbe helyettesítve kapjuk, hogy:

$$\omega' = \frac{k'}{S \frac{\tau}{\varphi}} c_{\text{CO}_2} = p c_{\text{CO}_2} \text{ és } \omega'' = \frac{k'}{S \frac{\tau}{\varphi}} c_{\text{CO}_2} = p' c_{\text{CO}_2} \dots\dots 14$$

ami tehát azt jelenti, hogy akár kisebb, akár nagyobb a diffúzió-sebesség a főfolyamat reakció-sebességénél, a phytoplankton összfelületének mindenkor arányosnak kell lenni a víz CO_2 koncentrációjával. Ez azonban a 8. sz. egyenlettel ellentmondásban van, miért is a 8. és 14. sz. egyenletek egyidejűleg nem állhatnak fenn, csak a 7. és 14. számúak. Ez pedig egyértelmű azzal, hogy a fotoszintézis csak úgy mehet végbe, ha a diffúzió-sebesség a főfolyamat reakció-sebességét mindenkor felülmúlja.

Lássuk tehát most, hogy miképen valósítja ezt meg a természet? Erre nézve a 12. sz. egyenlet adja meg a választ. A 12. sz. egyenletből ugyanis:

$$(c_{\text{CO}_2} - c'_{\text{CO}_2}) = \frac{S \tau}{D \varphi} \dots\dots\dots 15$$

Ha egyszerűség kedvéért a nannoplankton lények testalakját gömbnek tekintjük, akkor:

$$\tau = \frac{4 \rho^3 \pi}{3} \text{ és } \varphi = 4 \rho^2 \pi$$

következésképpen $\frac{\tau}{\varphi} = \frac{Q}{3}$, vagyis:

$$(c_{CO_2} - c'_{CO_2}) = \frac{S}{3D} Q \quad . \quad . \quad . \quad 16$$

De $\frac{S}{3D} = A$ állandó, miért is:

$$(c_{CO_2} - c'_{CO_2}) = A Q \quad . \quad . \quad . \quad 17$$

minél nagyobb a diffúzió-sebesség a főfolyamat reakció-sebességéhez viszonyítva, annál nagyobb lesz c'_{CO_2} , tehát annál kisebb a $(c_{CO_2} - c'_{CO_2})$ különbség. Minthogy azonban ez a különbség fenti egyenlet szerint Q -val arányos, a főfolyamat reakció-sebességéhez képest annál nagyobbannak kell lenni a diffúzió-sebességnek, minél kisebb a phytoplankton lények testátmérője. Nyilvánvaló tehát, hogy a természet a nannoplankton lények kicsiny testméreteivel biztosítja ezt a fontos fiziko-chemiai követelményt és így éri el, hogy a nannoplankton összfelülete telítéskor a víz CO_2 koncentrációjával arányos és ezáltal a rendelkezésre álló CO_2 készletet a lehető legnagyobb mértékben használhatja ki.

Hátra van még annak igazolása, hogy noha a makroheterogén rendszer szabályai szerint annak sebességi állandója a telítési ponton túl a két fázis határfelületével arányosan még növekedhetik, a nannoplankton összfelületét természetes szaporodás útján mégsem növelheti. Hogy ezt belássuk, állítsuk elő a makroheterogén rendszer sebességi állandóját az Ω helyen, feltéve, hogy $\Omega > \omega'$, tehát, hogy az a telítési ponton túl fekszik. E hely környezetében azonban már a Nernst-féle egyenlet van érvényben, a k függvény logaritmikus alakja ezért csak úgy tartható fenn, ha x -nek a 4. sz. egyenletben szereplő képletében δ -t egy az eddigelé használt értéknél kisebb értékű δ' -el helyettesítjük. Minthogy a $\delta = D \frac{(c_{CO_2} - c'_{CO_2})}{c_{CO_2}}$ képletben D és c_{CO_2} is állandó, δ' csakis a $(c_{CO_2} - c'_{CO_2})$ különbség csökkenése folytán jöhet létre. A 16. sz. egyenlet szerint

$$(c_{CO_2} - c'_{CO_2}) = \frac{Q}{3D} S$$

Ha az egyedek átlagos testátmérőjét nem változtatjuk, akkor $\frac{Q}{3D} = B$ állandó és így:

$$(c_{CO_2} - c'_{CO_2}) = B S \quad . \quad . \quad . \quad 18$$

δ csökkenése tehát a főfolyamat reakció-sebességének csökkenését vonja maga után, mert a 18. sz. egyenlet szerint $(c_{CO_2} - c'_{CO_2})$ S -el arányos. Ez pedig egyértelmű azzal, hogy a térfogat egységnyi nannoplanktonban az időegység alatt ezúttal kevesebb CO_2 molekula asszimilálódik, mint mikor a víz telítetlen. A diffúzió-sebesség csökkenése folytán az egyedek most kevesebb CO_2 -hoz jutnak, mint amennyire a főfolyamat reakció-sebességének fenntartásához szükségük van, ez pedig szabadon szólva a nannoplankton lények koplalását jelenti. A koplalás pedig nemcsak a szaporodás beszüntetését, hanem a fölösleges egyének elpusztulását is maga után vonja. Ezért, ha a nannoplankton szaporodása folytán eléri a víz CO_2 koncentrációjával arányos telítési felületet, termelését beszünteti.

Az O_2 -nek sejtnedvben való koncentrációja azonban az egyensúlyhelyzet beállta után arányos a víz O_2 koncentrációjával, mert a

$$\Delta c_0 - \Delta \alpha = d c_0$$

összefüggés szerint:

$$\alpha = \frac{\Delta - d}{\Delta} c_0 = \mu c_0 \quad . \quad . \quad . \quad 21$$

melyben Δ az O_2 valódi, d pedig annak látszólagos diffúzió-állandója. Ha figyelembe vesszük, hogy a 7. sz. egyenlet szerint $\omega' = p c_{CO_2}$, akkor a 20. és 21. sz. egyenletekből következik, hogy:

$$k_e = \omega' \lambda \mu = p \lambda \mu c_{CO_2} = \varepsilon c_{CO_2} \quad . \quad . \quad . \quad 22$$

vagyis a légzési folyamat sebességi állandója arányos a víz hasznosítható CO_2 koncentrációjával.

Ezt az elméleti úton levezetett arányosságot a már idézett értekezésben¹ közölt adatok tanúsága szerint kísérletileg is sikerült megállapítanom, ami az ott feltalálható többi kísérleti eredménnyel együtt elméleti okoskodásaim helyességét igazolja.

Összefoglalva tehát fenti fejtegetéseim eredményeit, megállapítható, hogy:

1. A phytoplankton fotoszintézise, valamint légzése a kémiai kinetika törvényei szerint folyik le.

2. A vízből és phytoplanktonból álló rendszer olyan makroheterogén rendszer, melyben a diffúzió-sebesség a főfolyamat reakció-sebességét túlszárnyalja.

3. Ezt a fiziko-kémiai követelményt a természet a kicsiny testmértű egyedek kifejlesztése útján valósítja meg.

4. A különböző vizekben csakis a víz CO_2 koncentrációjával arányos felületű nannoplankton fejlődhet ki, mert ha annak felülete ezt a nagyságot elérte, termelését beszünteti. Az állandó termelést ezért csakis a konzumensek jelenléte biztosítja. Viszont a konzumensek túlszaporodását a phytoplankton producensek termelése korlátozza. E két ellentétes irányú életműködés egyensúlyozó hatásának következménye, hogy a természetes vizek phytoplanktonnal telítve vannak.

5. Minthogy a víz phytoplanktontartalmának felülete és a CO_2 koncentráció között arányossági összefüggés áll fenn, a légzési folyamat sebességi állandója is arányos a víz CO_2 koncentrációjával.

¹ loc. cit.

A saccharose kristálytani vizsgálata.

Irta: Vavrinecz Gábor.

A saccharose tudvalevőleg az egyhajlású rendszerben kristályosodik, és pedig a 3-ik kristályosztályban (sphenoidos oszt.), melyet egyetlen kétvágású szimmetriatengely jellemez.

A legelső vizsgálatokat H a n k e l¹ végezte és a saccharosenál jelenleg ismert összes főbb egyszerű alakokat említi. Néhány lapszöveget is közölt,

¹ Pogg. Ann. 49 (1840), 495.

amelyeket még tangens goniométerrel mért. Azóta Wolff,¹ Schaaf² és Wulff³ foglalkozott alaposabban e tárggyal. Groth⁴ összefoglaló művében ezek közül csak Wolff-ot és Hankel-t idézi, ezenkívül hivatkozik Rammelsberg-re⁵ és fölemlíti még Miller-t, Johnsen-t és Baumhauer-t.

Legújabban a varsói műegyetemen a tudományok iránt helyes érzékkel bíró és a főiskolával állandó érintkezésben levő, áldozatkész lengyel cukorgyárosok kezdeményezésére egy bizottság alakult a cukor kristályosodásának behatóbb tanulmányozása céljából. Hosszú és kimerítő jelentésben⁶ tették közzé vizsgálataikat, melyből kitűnik, hogy gyakorlati szempontok vezették a kutatást, amennyiben kizárólag a cukorgyártási és finomítási műveletek közben fölmerülő különféle körülményeknek a kristályosodásra való befolyását vizsgálták. A saccharose kristályelemeire és kristályalakjára vonatkozólag csupán egyik régi szerző adatainak bírálat és magyarázat nélküli felsorolására szorítkoztak.

A fent említett szerzők vizsgálatait részben Groth, részben pedig Lippmann⁷ ismerteti; azért ezek eredményeit csupán röviden összevonva mutatom be. A saccharose kristályai a következő egyszerű alakokból állanak:

I. véglap	---	(100)
III. véglap	---	(001)
prizma (jobb és bal egyformán kifejlődve)	j, b-	(110)
hátsó ferde véglap	---	($\bar{1}$ 01)
mellső ferde véglap	---	(101)
bal fél klinodóma	---	b-(011)
„ mellső ferde prizma	---	b-($\bar{1}$ 11)
„ hátsó ferde prizma	---	b-($\bar{1}\bar{1}$ 1)

jobboldalon ugyanezek csak ritkán s akkor is többnyire hiányosan vagy tökéletlenül kifejlődve;

baloldalon felléphet még a ($2\bar{1}0$) orthoprizma (én a jobb oldalon többször találtam, mint a baloldalon);

ikreknél a ($\bar{2}01$) és mellette ugyancsak a véglapok zónájában még más levezetett alakok léphetnek fel éltompítások vagy a véglapokon észlelhető párhuzamos csíkok alakjában (kristályaim egyikén sem fordul elő).

Ikrek elég gyakoriak, ikertengely a c-tengely; a két egyén bal pólusaival egymás felé fordulva nőtt össze. Hasadás elég jó az (100) szerint.

A tengelyek aránya $a:b:c = 1:2595:1:0:8782$, a tengelyszögre (β) $103^\circ 30'$, az általánosan elfogadott érték, Wolff-tól⁸ ered és ugyanezt a

¹ Journ. f. pr. Chem., I., 28 (1843), 129.

² Z. d. Ver. Z. I. 33 (1883), 699.

³ Z. V. Z. I. 37 (1887) 917, 38 (1888) 228, 1078.

⁴ Chemische Krystallographie 1910, III. köt., 448.

⁵ Hdb. d. kryst. Chem., 397.

⁶ Wistnik Zukrowoi Prom. 1921, 7—9. és 10—12., valamint 1922, 3—4. füzet.

⁷ Chem. der Zuckerarten. II. kiadás (1895). 596—604.

⁸ A cukoripari szaklapok a tengelyarány és tengelyszög említésekor mindig Wolff-ot jelölik meg szerzőnek, holott Wolff már 50 évvel előbb (1843) közölte az adatokat ugyanabban a folyóiratban.

tengelyarányt közli Schaaf is, annak dacára, hogy a számításai alapját képező lapszögekre más értékeket kapott:

	Wolff	Schaaf
(100):(001) --- --- --- ---	76° 30'	76° 44'
(110):(110) --- --- --- ---	78° 28'	78° 30'
(001):(101) --- --- --- ---	39° 0'	39° 4'
$\beta = (100):(001)$ --- --- --- ---	103° 30'	103° 16'

Mesterségesen legömbölyített kristályoknak alkoholtartalmú oldatban való növesztésénél Wolff szerint a II. véglap (010) is fellép, ezt azonban többször megismételt kísérleteimnél nem tapasztaltam. Ugyancsak igen lapdús kristályok kaphatók, ha nagy viscositású oldatban (zselatin, stb.) történik a kristályosodás (Schulze).¹

Az említett egyszerű alakok nem mindig és nem egyformán lépnek fel. A selypi cukorgyár kandisgyárában (mely jelenleg egyetlen kandisgyárunk) megfigyelhettem, hogy az egy főzetből kikerülő kristályokon ugyanazon egyszerű alakok jelentek meg, de a különböző főzetekből származó kristályok között néha szembetűnő különbségek voltak, nemcsak a fellépő egyszerű alakok számában, hanem azok fejlettségében is. Így pl. a b-(111) lapjait csak egyetlen egy esetben figyelhettem meg két év alatt, de ezen alkalommal az 1—2 főzetből származó kristályok legtöbbször előfordult. A kandisgyártáshoz felhasznált cukorlevek tisztasága mindig 99·8-nél nagyobb, lúgos-sága 0·001—0·006% CaO, tehát a jelenlevő nemcukoranyagok és sók nyomainak is nagy befolyást kell tulajdonítanunk a kristályosodás menetére.

Vizsgálataim célja a saccharose kristályait képező egyszerű alakok meghatározása és tengelyviszonyának, lapszögeinek pontos megállapítása. Az ezekre vonatkozó irodalmi adatok ugyanis, amint az az alább következő táblázatból látható, igen nagy ingadozásokat mutatnak.

A kandiszkristályok, valamint a kereskedésbeli kristálycukor szemecskéi pontos szögmérésekre nem alkalmasak. Ezeknek élei legömbölyödöttek, lapjai egyenetlenek részben az odaszáradt cukorlétől, részben a kristályok lemosása (fedése) közben történt részleges feloldás következtében. A kristályok felületéhez tapadó anyaszirup gyors beszáradásakor amorf cukorból álló egyenetlen bevonatot vagy csöppeket képez, mert oldatban a cukor amorf módosulata van jelen és ennek a kristályos módosulattá való átalakulása sokkal lassúbb, semhogy a beszáradással lépést tarthatna. Ezért az anyaszirupot lemosással el kell távolítani. A lemosó eljárás alapelve: az anyaszirupot gyengébb, cukorral telített alkohollal helyettesítjük, ezt viszont fokozatosan erősebb, cukorral telített alkohol szorítja ki, végül abszolút alkohol következik, melyben cukor nem oldható. A lemosó folyadékok összetétele:

- I. 80°/o-os alkohol (cukorral telítve)
- II. 90°/o-os " " "
- III. 96°/o-os " " "
- IV. 99¹/₂°/o-os " " "
- V. abszolút alkohol
- VI. száraz aether.

¹ Ber. 4, 800.

Az aetherből kivett kristály néhány másodperc alatt megszárad; lapjai simák, fényesek, élei tökéletesek. A kristálynak meleg levegőben való szárítása nem célszerű, mert gyors hőfokváltozáskor (pl. mikor a thermostatba betesszük vagy kivesszük), hangos pattogások közben megrepedezik s átlátszóságát elveszíti; ezért kellett az abszolút alkoholos lemosás után még egy aetherfürdőt alkalmaznom.

Vizsgálataim anyagát a következő kristályok képezik:

1. kandiszkristályok (*K-sorozat*). A selypi cukorgyárban az 1922. és 1923. évi üzemek alatt volt alkalmam szépen fejlődött és minden oldalon ép kristályokat kiválogatni és egy olyan sorozatot összeállítani, amelyben a legegyszerűbbtől a leglapdúsabb összalakzatig minden fokozat képviselve van.

2. Kísérleti úton növesztett és lemosott kristályaimnál mindig már meglevő kandiszkristályokból indultam ki. A legfelső pizok- és cukorréteget lemosva, valamint az összes éleket és csúcsoakat gömbölyűre lecsiszolva függesztettem a kristályokat a tútelített cukoroldatba. Négy kísérletet végeztem különféle összetételű oldattal és így 4 sorozat továbbnövesztett kristályt kaptam:

D-sorozat. Tútelítettéig befőzött tiszta cukorlé (finomítói I. lé). A kristályok zavarosak, élek és lapok szabadszemnek egyenesek és simák.

C-sorozat. Oldószer: 30%-os alkohol. Az oldatot — valamint *B*-nél és *A*-nál is — úgy állítottam elő, hogy 75°-ra melegített tömény cukorléhez a számított mennyiségű 96%-os, fölmelegített alkoholt kevertem. A lapok szép simák, fényesek. Éltompító lapok (ferde véglapok, ferde prizmak) határozatlanul fejlődtek.

B-sorozat. Oldószer: 50%-os alkohol. Az összes jelenlevő lapok jól fejlettek. A kristályok tisztaságuk, átlátszóságuk és erős üvegfényük által tűnnek ki a többi sorozat közül.

(Vége következik.)

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1925. év január—április hónapjaiban hirdetett és megtartott előadások:

201. ülés. 1925. évi január hó 27-én.

Náray-Szabó István és Brummer Ernő: Higany anódikus tisztítása.

Mauthner Nándor: A divarin szintézise.

Pacsu Jenő: A monosaccharidák mercaptáljainak lebontásáról; az alkohol-glykozidák új szintézise.

S. Pálkás Gyula: Matematikai törvényszerűség az atomrendszerben. I.

202. ülés. 1925. évi február hó 24-én.

Maucha Rezső: A phitoplankton fotoszintézisének kinetikai elmélete.

S. Pálkás Gyula: Matematikai törvényszerűség az atomrendszerben. II.

203. ülés. 1925. évi március hó 31-én.

Brummer Ernő: Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről.

Lakner Antal: Az illóolajok képződése a növényekben.

204. ülés. 1925. évi április hó 28-án.

Bicskei József: A haloidsavak minőségi kimutatása.

Buzágh Aladár: Alkaliföldfémek karbonátjainak kolloid oldatairól.

Pacsu Jenő: A d-glucose új metylszármazékairól.

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak:
 - a) rendes,
 - b) rendkívüli és
 - c) vendégtagjai.
 8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
 9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek:
 - a) Más szakosztály tagjai,
 - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, a kik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.

 10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
 11. A rendes tagok jogai
 - a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - b) Az aktív és passzív választási jog,
 - c) Előadásokat tarthatnak,
 - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek,
 12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.
 18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.
 19. A napirendre kitűzött előadás rend-
- szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

40495 15

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE WESZELSZKY GYULA 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1925. MÁJUS—JUNIUS

XXXI. ÉVFOLYAM. 5—6. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., RSZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1925.

3

TARTALOM.

	Oldal
A saccharose kristálytani vizsgálata. Irta: <i>Vavrinecz Gábor</i> (Vége) --- ---	33
A cukrok részleges acylezése. Irta: <i>Pacsu Jenő</i> --- --- --- ---	37
A monosaccharidák mercaptaljainak lebontása és az alkohol-glykozidák új szintézise. Irta: <i>Pacsu Jenő</i> --- --- --- ---	43
Adatok a halogénsavak kimutatásához. Irta: <i>Bicskei József</i> --- --- ---	46

Tudósítás a szakosztály üléseiről a boríték 3. lapján.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszővegezés nélkül.

A szerzők addig míg ez a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelenyomatok: dr. *Plank Jenő* műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

XXXI. KÖTET.

1925. MÁJUS—JUNIUS

5—6. FÜZET.

A saccharose kristálytani vizsgálata.

Irta: Vavrincz Gábor.

(Vége.)

A-sorozat. Oldószer: 70%-os alkohol. A magas alkoholkoncentráció következtében a melegített cukorlevegekben mindig jelenlevő karamel- és humin-anyagok lassan kicsapódtak és a növekedő kristályoknak fölfelé néző lapjaira ülepedtek, a lapokkal párhuzamos, világosbarna színű zárványréteget képezve.

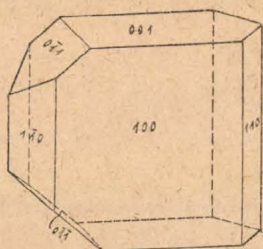
3. Szerencsés véletlen folytán megfigyelhettem olyan kristályok képződését, amelyek túlsok cukorral készített befőttekben jöttek létre a múlt év őszi hónapjai alatt:

E-sorozat. Málnabefőttben, az üveg fenekén képződött kristálydrúzák, 2—3 cm-re nőtt egyedekből. A lapok elég simák, azonban sok zárvány miatt nem átlátszók e kristályok.

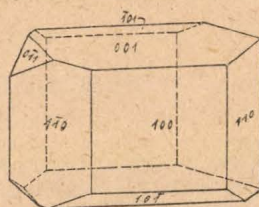
F-sorozat. Egy másfajta befőttben a cukor sok apró kristály alakjában vált ki. Ezek nagysága 3—6 mm; az élek és lapok tökéletes fejlettsége, valamint a tiszta átlátszóság tekintetében legkiválóbb 29 darabot válogattam ki.

A hét sorozat főbb összalakzatainak leírása.

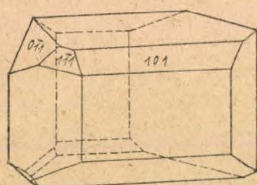
A kristály jelzése	Egyszerű alakok	Megjegyzések
E—1.	drúza; (100), (001), (101), ($\bar{1}01$) j—(110), j—(210), j—(011) egy lapja	egyének a bal pólussal fennöve, csak a jobb pólusok vannak kifejlődve
E—2.	drúza; (100), (001), (10 $\bar{1}$), (101), b—($\bar{1}10$), b—($0\bar{1}1$), b—($\bar{1}\bar{1}1$)	jobb pólusok fennöve, bal pólusok kifejlődve
F-1-29.	valamennyi kristályon egyaránt: (100), (001), j b—(110) és b—($0\bar{1}1$), némelyiken (10 $\bar{1}$) és egyetlenegy esetben a j (111) egy lapja	1. ábra. E kristályok szög-mérésre igen alkalmasak tökéletesen síklapjaiknál fogva
K—1.	(100), (001), j, b—(110), (10 $\bar{1}$), b—($0\bar{1}1$)	2. ábra



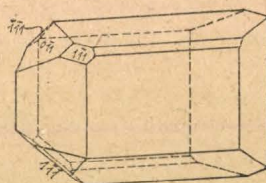
1. ábra



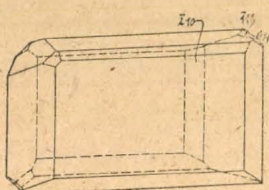
2. ábra



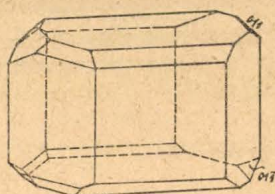
3. ábra



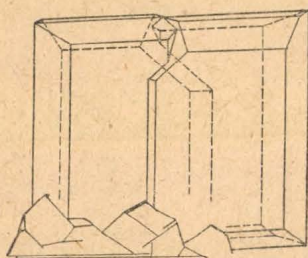
4. ábra



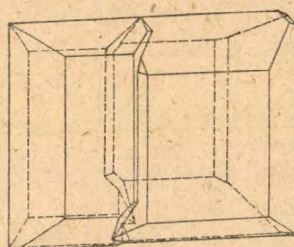
5. ábra



6. ábra



7. ábra



8. ábra

A kristály jelzése	Egyszerű alakok	Megjegyzések
K—4.	mint K—1-nél és még (101), b—(111) egy lappal	élek és lapok elég simák, tisztán át- látszó
K—5.	mint K—4., de b—(111) mindkét lapja jelen	3. ábra
K—6.	mint K—5. és b—(111)	4. ábra
K—16.	mint K—6., és j—(011)	
K—9.	mint K—5. és a j—(011) j—(110) j—(210) egy-egy lapja jelen	5. ábra
K—12.	fennőtt iker, mindkét egyéneken egyformán: (100), (101), (101), j b—(110), (001), b—(111)	7. ábra
K—13.	iker; lapok mint K—12-nél és b—(111)	
K—14.	iker; mint K—13. és j—(210) egyik egyéneken egy lappal	8. ábra
K—15.	iker; mint K—13 és j—(110) egyik egyéneken egy lappal	8. ábra
D—1.	(100), (001), j b—(110), (101), (101), b—(011), j—(011), (210) és (410) egy-egy lapja	feltűnik a ferde prizmák hiánya
D—2.	iker; (100), j b—(110), (001), (101), (101), b—(011), b—(111). Három éltompítás a prizmán, határozatlanul tükröző egyenetlen lapok, szögeikből szá- mítva a (210), (320) és (530) egy-egy lapjának felelnek meg	feltűnő, hogy a b—(111) és j—(011) a megfelelő he- lyen végzett erős lecsiszolás dacára sem jelent meg
C—1.	(100), (001), j b—(110), (101) b—(011), b—(111), b—(111), j—(011)	több él és csúcs tökéletlenül nőtt ki
C—2.	mint C—1. és (101)	összes lapok és élek szépen fej- lődtek
B—1., 2., 3.	(100), (001), j b—(110), (101), (101), b—(011), b—(111), b—(111), j—(011)	6. ábra
A—1.	(100), (001), j b—(110), b—(011), (101) igen töké- letlenül	
A—3.	mint A—1., de (101) is jól fejlődve és j—(011) egy apró lappal jelen	

Fundamentális lapszögek.

Szögmérésre a K-sorozatból csak a 4. sz. kristály volt felhasználható; a 9. számút csak a (210) lap ellenőrzése céljából mértem. A kísérleti úton

növesztett kristályok közül a D—2., C—1., B—1. és B—2. adott jó reflexeket. Az *E*-sorozatot csak a (210) lapok mérésére használtam. Az *F*-sorozat kristályai közül 21 vált ki különösen jól tükröző lapjai által és ezeknek mérése, amit némelyiknél meg is ismétéltem, képezte vizsgálataim zömét.

A nagyszámú mérési adatból, a szükséges korrekciók elvégzése után, a legvalószínűbb középértéket és ennek valószínű hibáját kiszámítva, jutottam a következő eredményekre:

- I. (100):(001) $77^{\circ} 47' \pm 2'27''$ (149 mérésből)
 II. (100):(110) $50^{\circ} 39'81'' \pm 1'63''$ (250 „)
 III. (001):(0 $\bar{1}$ 1) $41^{\circ} 4'92'' \pm 3'01''$ (52 „)
 IV. (100):(10 $\bar{1}$) $63^{\circ} 14'13'' \pm 8'19''$ (16 „)
 V. (001):($\bar{1}$ 01) $39^{\circ} 44'52'' \pm 7'43''$ (17 „)

Kristályelemek:

$$\beta = 102^{\circ} 55'24'' \pm 2'27'' \quad (\text{I.-ből számítva})$$

$$a = 1'2518 \pm 0'0012 \quad (\text{II.-ből „ })$$

A *c* kiszámítására három adat áll rendelkezésre (III., IV. és V.); mindháromból kiszámítottam *s* a kapott eredményekből a legkisebb négyzetek módszerével, kiegyenlítő számítás által a következő legvalószínűbb értéket kaptam:

$$c = 0'89458 \pm 0'00034.$$

Amint látjuk, a régi értékektől lényegesen eltérnek ezek, aminek oka valószínűleg az, hogy a régi szerzők csak a mellső- vagy hátsó-ferde véglap szögeiből számítottak; már pedig éppen ezek a lapok többnyire egyenetlenek, hajlottak s ezért igen rosszul tükröznek.

Fenti táblázatból is láthatjuk, hogy a hátsó ferde véglap szögeinek (IV. és V.) hibája többszörösen nagyobb a többi érték hibájánál.

E kristályelemek alapján a saccharose lapszögeire a következő értékeket kapjuk:

Lapok	Számítás	Mérve
(110) ($\bar{1}$ 10)	$78^{\circ} 40'37''$	$78^{\circ} 40'37''$
(110) (001)	$81^{\circ} 51'10''$	$81^{\circ} 27''$
(101) (100)	$46^{\circ} 5'57''$	$45^{\circ} 11''$
(101) (001)	$30^{\circ} 59'20''$	$31^{\circ} 50''$
(10 $\bar{1}$) (100)	$63^{\circ} 15'80''$	$63^{\circ} 14'13''$
($\bar{1}$ 01) (001)	$39^{\circ} 39'43''$	$39^{\circ} 44'52''$
(0 $\bar{1}$ 1) (001)	$41^{\circ} 5'17''$	$41^{\circ} 4'92''$
(210) (100)	$31^{\circ} 23'22''$	$31^{\circ} 11''$
(210) (110)	$19^{\circ} 16'60''$	$19^{\circ} 26''$

A D—1. és D—2. kristályokon az első véglap és prizma között fellépő éltompító lapok laposabb orthoprizmákhoz tartoznak, melyeknek szögei

azonban a (210) orthoprizma szögeitől eltérnek. A lapok igen egyenetlenek, azért pontos értékeket nem lehetett kapni. A talált és számított szögek a következők:

I. mérve:	40° 13'	(320):(100)	számítva	39° 7'60"
"	10° 22'	(320):(110)	"	11° 32'22"
II. "	36° 30'	(530):(100)	"	36° 12'65"
"	14° 1'	(530):(110)	"	14° 27'17"
III. "	16 ¹ / ₂ °	(410):(100)	"	16° 57'85"
"	33 ¹ / ₂ °	(410):(110)	"	33° 41'97"

Az F—18. kristályon egyedül észlelt (111) lap szögei:

(111):(110)	mérve	37° 34'	számítva	37° 57'28"
(111):(001)	"	43° 53'	"	43° 53'82"

Itt az (110) lap egyenetlen lévén, elmosódottan tükröz.

Végül összehasonlítás céljából a fentemlített szerzők szög-adatait a következő táblázatban állítottam össze:

Lapok	Hankel 1840	Wolff 1843	Schaaf 1881	Wulff 1888	Rammels- berg	Miller	Számítás Wolff- szerint	S z e r z ő	
								mérés	számítás
(110):(110)	80° 0'	78° 28'	78° 30'	—	78° 30'	79° 20'	—	78° 40'37"	—
(100):(001)	76° 30'	76° 30'	76° 44'	76° 30'	76° 43'	75° 30'	—	77° 4'76"	—
(101):(001)	—	39° 0'	39° 4'	—	39° 17'	41° 10'	—	39° 44'52"	39° 39'43"
(101):(100)	63° 45'	—	64° 12'	—	—	—	—	63° 14'13"	63° 18'80"
(101):(001)	—	—	—	—	31° 20'	—	30° 15'	31° 50'	30° 59'20"
(110):(001)	—	—	—	—	—	—	81° 30'	81° 27'	81° 51'10"
(011):(001)	—	—	—	—	—	—	40° 30'	41° 4'92"	41° 5'17"
(111):(001)	—	—	—	—	—	—	43° 10'	43° 53'	43° 53'82"

A cukrok részleges acylezése.¹

Pacsu Jenő-től.

A természetben, különösen egyes növényekben, számos olyan anyag található, melynek alapanyaga valamilyen cukor, rendszerint olyan glucose, amelynek hydroxyljai különféle acyl-gyökökkel vannak teljesen vagy részlegesen összekapcsolva. E. Fischer vizsgálataiból tudjuk, hogy az igen nagy fontosságú gubacs-tanninokban a glucosenak mind az öt hydroxylja gallussavval, vagy ennek depsidjével, a digallussavval van esterszerűen lekötvén. A vörös áfonya beszárított levében Griebel² egy amorfi anyagot különített el, a vacciniint, mely glucosenak monobenzoyl-származéka s melyet

¹ Szerző előadta a Magyar Vegyészek II. Országos Kongresszusa tudományos szakosztályának 1923. évi május hó 21-én tartott ülésén.

² Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm., 19, 241 (1910).

később E. Fischer és H. Noth¹ szintetikus úton kristályos állapotban állítottak elő.

A chinai rebarbarában Gilson² fedezett fel egy anyagot, melyet glucogallinnak nevezett s mely a β -glucosenak monogalloyl-származéka. E. Fischer és M. Bergmann³ a glucogallint is előállították szintetikus úton és bebizonyították, hogy a galloyl-csoport a β -glucose első szénatomának hydroxyljával van esterifikálva. A glucogallin ezek szerint glykosidának is tekinthető, mely azonban annyiban mutat eltérést a valódi glykosidáktól, hogy az első szénatom hydroxylja nem alkoholos hydroxylal, hanem carboxyl-csoporttal van összekapcsolva.

Egy északamerikai cserje, a *Hamamelis virginica* szintén tartalmaz ilyen részlegesen acylezett cukorszármazékot. Ez az anyag a kristályos Hamameli-tannin, melyet Grüttner⁴ fedezett fel s később Freudenberg és Peters⁵ vizsgálták tüzetesebben. A Hamameli-tannin alapanyaga egy balra forgató aldohexose, mely két galloyl-gyökkel van esterszerűen összekapcsolva.

A *Terminalia Chebula* termésében, az ú. n. myrobalanokban Fridolin⁶ talált egy kristályos cseranyagot, az eutannint, vagy chebulinsavat, mely Freudenberg⁷ szerint valószínűleg két galloyl-gyökkel esterszerűen összekapcsolt glykosidja valamilyen phenolcarbonsavnak. Ehhez a tipushoz tartozó anyagok közül nevezetesebbek még a tetrarin, a delphinin, a populin s ennek oxidációs terméke, a benzoyl-helicin, melyek valamennyien részlegesen acylezett glykosidák.

Mindezeknek a természetes anyagoknak szintetikus úton való előállítása nagy nehézségekbe ütközik; egyrészt finomabb szerkezetük bizonytalan, másrészt az alapanyagukat alkotó cukrok a szintetikus eljárásoknál egészen egyhangúan viselkednek. Az acylezési eljárásoknál pl. a hexosek mind az öt hydroxyljükkal egyformán reagálnak s részlegesen acylezett cukorszármazék előállítása többé-kevésbé a véletlentől függ. A legfőbb nehézséget tehát az okozza, hogy a cukrok hydroxyljai nincsenek szigorúan definiálva s általában nem tudunk kiválasztani és előre kijelölni egy vagy több hydroxyl-csoportot és reakcióba csak ezeket a kijelölt csoportokat vonni. Pedig a lehetséges kombinációk száma igen nagy. Pl. a d-glucosenál az elmélet szerint 5 mono-, 10 di-, 10 tri-, 5 tetra- és 1 penta-származék lehetséges, ha a substituensek ugyanazok. Összesen tehát 31-féle d-glucose-származék lehetséges, amely szám a stereoizomeria miatt még megkétszereződik (α - és β -formák).

Ha a glucosenak ciklikus félacetal szerkezetet tulajdonítunk (I), amit többek közt már a mutarotáció sajátos jelenségének megmagyarázása miatt is fel kell tételeznünk, egyszerűben bizonytalanná válik a glucosenak és mindazon származékainak szerkezete, melyek nem a kifejezetten aldehyd-formából (II) vezethetők le. Ha ugyanis félacetal szerkezete van a glucose-nak, akkor az oxyegn-híd képzésében az elsőn kívül egy másik szénatom-

¹ Ber. 51, 321 (1918).

² Bull. Acad. med. Belg. (4), 16, 827 (1902).

³ Ber. 51, 1760 (1918).

⁴ Archiv d. Pharm. 236, 278 (1908).

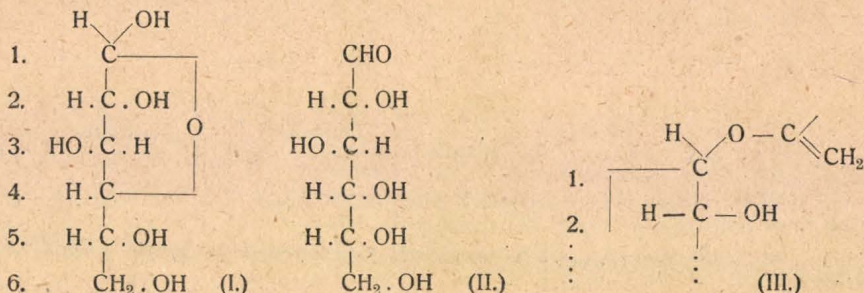
⁵ K. Freudenberg, Ber. 52, 177 (1919); Freudenberg u. Peters, Ber. 53, 953 (1920).

⁶ Diss. Dorpat 1884; Sitzungsber. Dorp. Naturf. Ges. 7, 131 (1884).

⁷ Ber. 52, 1238 (1919); Ber. 53, 1728 (1920).

nak is részt kell vennie s ez a szénatom Skraup¹ és Marchlewski² szerint a második számú, vagyis a glucoseban äthylenoxyd-kötés fordul elő, szemben a Tollens és Fischer-féle általánosan elfogadott butylenoxyd szerkezettel.

A különféle glucose- és általában cukorszármazékok meglepő izomeriái azonban azt látszanak bizonyítani, hogy az oxygen-híd képzésében más szénatomok is részt vehetnek. Azonban szabályozni azt, hogy az elsön kívül



melyik másik szénatom vegyen részt az oxygentartalmú gyűrű képzésében, a tudomány mai állása szerint szintén nem áll módunkban.

A cukorszármazékok közül a glykosidák azok, amelyeknek szintézise a legáttekinthetőbb s így szerkezetük is — eltekintve a felhasznált cukor-
nak a mondottak szerint bizonytalan finomabb strukturájától — meglehetősen ismert. A szintézis kiindulási anyaga a Michael-féle³ eljárásnál az acetohalogenose, mely pl. kálium-phenoláttal phenolglykosid keletkezése közben reagál. A Fischer-féle⁴ eljárás különösen az alkoholglykosidák előállításánál használható s a híg sósav vizet lehasító hatásán alapszik. Első szénatomon acylezett glucose a már említett glucogallin, mely a triacetyl-gallussav ezüstsójából és acetobromglucoseból könnyen előállítható. Látjuk tehát, hogy az aldehydcukrok első szénatoma meglehetősen jól van definiálva, s a megfelelő származékok szerkezete, a cukor oxygen-hídjának helyzetétől eltekintve, pontosan ismeretes.

Ha nem az első szénatomon substituált cukorszármazék előállítása a cél, akkor már nagy nehézségek merülnek fel, azonban kerülő úton sikerült a leggyakrabban előforduló aldohexosenak, a d-glucosenak néhány részlegesen acylezett származékát előállítani. A szintézis, amely erre a célra egyedül alkalmas, az acetonglucoseból indul ki. E. Fischer⁵ azt találta, hogy néhány cukor sósavgáz hatására acetonnal kondenzál. Így a d-glucose egy vagy két molekula acetonnal sósavgáz hatására víz kilépése közben összekapcsolódik és mono-, illetve diaceton-glucose keletkezik. Az acetoncukrok phenylhydrazinnal nem reagálnak, a Fehling-oldatot nem redukálják, lúgokkal szemben meglehetősen ellenállóak, ellenben híg savak hatására rendkívül könnyen komponenseikre bomlanak. Szerkezetüket illetőleg figyelembe kell vennünk azt a lehetőséget, hogy az aceton enol-formában vesz részt a reakcióban. Ekkor azonban a kondenzációs terméknek (III) a telítetlen vegyületek sajátjaival kellene birniok. Miután az acetoncukroknak egyáltalában nincsen telítetlen jellegük, valószínűbb a másik lehetőség, t. i. hogy az

¹ Ber. 28, 1622 (1895).

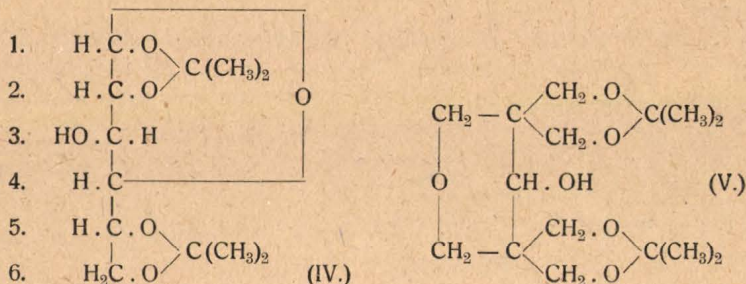
² Journ. of the Chem. Soc. 63, 1137 (1893).

³ Ber. 14, 2097 (1881).

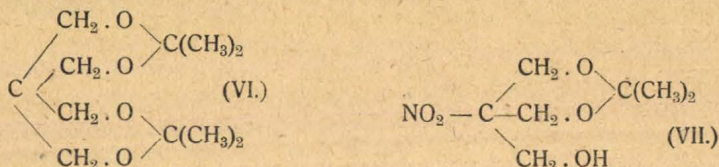
⁴ Ber. 26, 2928 (1893).

⁵ Ber. 28, 1145 (1895).

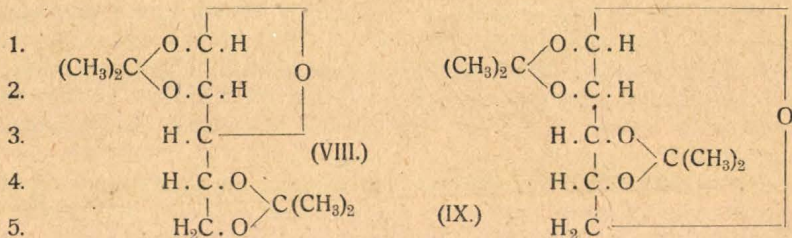
aceton oxygenje a cukor két hydroxyljának hydrogenjével vizet alkot s pl. a diacetonglucose a következő, P. Karrer¹ által felállított szerkezeti képlettel jelölhető (IV):



Habár a legújabb vizsgálatok szerint nemcsak a szomszédos helyzetben levő hydroxylok, tehát az 1,2-diolok, hanem az 1,3-diolok is képesek acetonnal kondenzálódni, nem valószínű, hogy a cukroknál ez utóbbi eset fordulna elő. C. Mannich és W. Brose² ugyanis azt találták, hogy az anhydro-enneaheptit két molekula acetonnal kondenzál (V), Böeseken³ pedig a diaceton-pentaerythrit (VI) és az acetonnitro-trioxymethylen-methan (VII) előállításával bizonyította, hogy 1,3-diolok is kondenzálhatnak acetonnal.



Ha elfogadjuk azt a feltevést, hogy a cukroknál csak a szomszédos hydroxylok kapcsolódhatnak acetonnal, akkor az E. Fischer⁴ által előállított diaceton-arabinose szerkezetét úgy kell képzelnünk, hogy abban vagy 1,3 (VIII), vagy 1,5 (IX) helyzetű oxygen-híd van. Mert ha az általánosan elfogadott 1,4 oxygen-hidat tételezzük fel benne (X), akkor meg a Mannich és Böeseken-féle eredményekre hivatkozva kénytelenek vagyunk az 1,3-dioloknak acetonnal való kapcsolódását a pentosekra kiterjeszteni.



Miután az angol iskola, különösen J. C. Irvine⁵ és munkatársai szerint a diacetonglucoseban propylenoxyd-kötés fordul elő és a 6-ik szénatomnál van a szabad hydroxyl-csoport (XI) s nem a 3-iknál, miként azt

¹ Helv. chim. acta 4, 729 (1921).

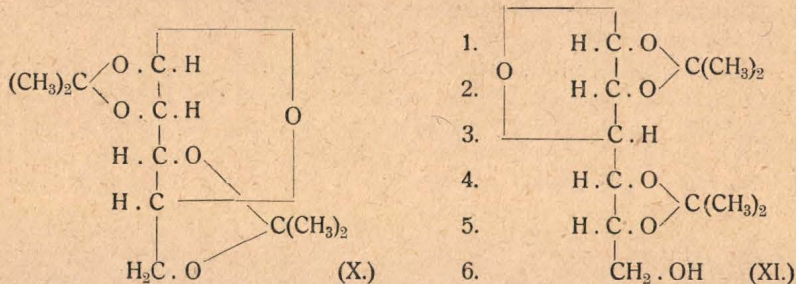
² Ber. 55, 3155 (1922).

³ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 41, 722.

⁴ Ber. 28, 1145 (1895).

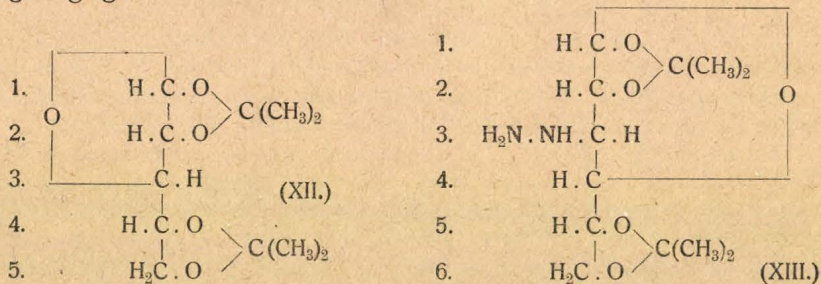
⁵ Journ. of the chem. Soc. 105, 1386 (1914).

Karrer feltételezte (IV), K. Freudenberg és O. Svanberg,¹ majd Svanberg és Sjöberg² annak eldöntése céljából, hogy a glucoseban az 1—5 szénatomok magukban, a 6-ik szénatom kizárása mellett képesek-e



két acetont megkötni, megkísérelték egy másik pentosenak, a xylosenak diacetonszármazékát előállítani. A xylose ugyanis a glucoseval teljesen azonos szerkezettel bír azzal a különbséggel, hogy hiányzik benne a 6-ik szénatom. A kísérletek eredménye az volt, hogy a xylose két molekula acetonnal képes kondenzálódni. A sokféle szerkezeti forma közül legelfogadhatóbb az, amelyik 1,3 helyzetű oxygen-hidat tételez fel (XII).

Ebből pedig a glucosera nézve az a következtetés vonható, hogy a glucose 1—5 szénatomjai képesek két molekula acetont megkötni s emellett még az oxygen-hidat is viselni. Látszólag tehát J. C. Irvine felfogása volna a helyes. Azonban K. Freudenberg és A. Doser³ a kérdést legújabbban úgylátszik végérvényesen eldöntötték, és pedig a Karrer-féle formula (IV) javára. Ők ugyanis a diaceton-glucosenak a p-toluolsulfoszármazékából⁴ készített diaceton-hydrazino-glucoset⁵ (XIII) kevés tömény sósavban hidegen feloldották és huzamosabb ideig való állás után vákuumban bepárolták. A két acetongyök lehasadása és két molekula víz egyidejű kilépése mellett gyűrűzáródás történt és (α -, β -, γ -trioxy-n-propyl)-3-pyrazol sósavas sója (XIV) keletkezett, mely permanganáttal való oxydálás után a régóta ismeretes pyrazol-3-carbonsavvá (XV) alakult. Ezáltal tehát a diaceton-glucosenak (IV) szerkezete, legalább a molekulának a felső felére vonatkozólag, végleg eldöntöttnek tekinthető.



Az acetoncukrok szerkezetének pontos ismerete pedig azért bír különösen nagy jelentőséggel, mert manapság, mint említettem, a cukrok részleges acylezése úgyszólván kizárólag ezeken a vegyületeken keresztül lehetséges.

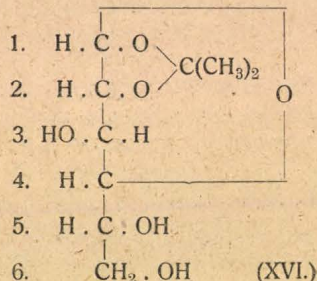
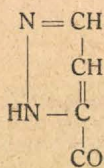
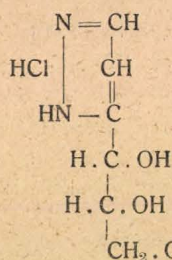
¹ Ber. 55, 3239 (1922). — ² Ber. 56, 863 (1923). — ³ Ber. 56, 1243 (1923).

⁴ K. Freudenberg u. O. Ivers, Ber. 55, 929 (1922).

⁵ K. Freudenberg u. F. Brauns, Ber. 55, 3233 (1922).

A glucoseban pl. a harmadik szénatomnál levő hydroxylba a legkülönbözőbb savgyökök vihetők be a savchloridok segítségével tertiaer bázisok jelenlétében s a keletkezett 3-acyl-diacetonglucose híg savak hatására nagyon könnyen elveszíti az acetonekat, amikor a 3-ik szénatomon substituált glucose-származékok nyerhetők.

A diacetonglucose óvatos hydrolyzissal monoaceton-glucosevá alakítható, mely — miután phenylhydrazinnal nem reagál és a Fehling-féle oldatot nem redukálja, — az aceton-csoportot az 1 és 2 szénatomoknál kell hogy tartalmazza (XVI). A monoacetonglucoseban tehát a 3-ik, 5-ik és 6-ik szénatomoknál levő hydroxylok acylezhetők s az aceton lehasítása után trisubstitúciós származékok keletkeznek.



Disubstitúciós glucose-származékok előállítására is a diacetonglucose szolgálhat kiindulási anyagnak. Így pl. dibenzoyl-glucose előállítása céljából E. Fischer és H. Noth¹ a diaceton-glucoset ecetsavanhydrid segítségével pyridin jelenlétében acylezték s a keletkezett acetyl-diaceton-glucoseból az egyik acetont lehasították. A keletkezett kristályos monoacetyl-monoacetonglucoset benzoyl-chloriddal pyridin jelenlétében benzoylázták s a jól kristályosodó acetyl-dibenzoyl-aceton-glucoseból híg ásványi savval való óvatos hydrolyziskor az acetont és az acetyl-t eltávolították. Igen fontos eredménye volt ennek a szintézisnek az a megállapítás, hogy az acetyl könnyebben hasítható le, mint a benzoyl s így remélhető, hogy a különféle acyl-csoportok lehasadási hajlamának tanulmányozása után módunkban lesz a cukrok molekulájában több, egymástól különböző acyl-csoportnak a bevitele, tehát vegyesen acylezett cukorszármazékok felépítése.

Látjuk tehát, hogy az acetonszármazékok azok, melyek segítségével a cukrok részleges acylezésének nagy problémájában a kezdő lépések megtörténtek s amelyek a vacciniin és Hammameli-tannin típushoz tartozó természetes anyagok szintetikus előállításánál sikeresen felhasználhatók.

Ez a módszer azonban, mely lehetővé teszi a részlegesen acylezett cukrok előállítását, nem használható, ha a természetes anyagok nagy csoportját alkotó részlegesen acylezett glykosidáknak (tetrarin, populin, delphinin stb.) felépítése a cél. Miután a glykosidák szintézisére manapság csaknem kizárólag az acetobromglucose szolgál kiindulási anyagnak, a legelső feladat a glykosidák részleges acylezésének problémájában oly acetobrom-glucose előállítása lenne, amelyben az egyes acylek más és más acyl-csoporttal vannak helyettesítve. A kezdő kísérletek ebben az irányban már folynak² s remény van arra, hogy az organikus chemiának e kiaknázásra váró gazdag területén a kutató munka rövidesen erős lendülettel és sikeresen fog megindulni.

¹ Ber. 51, 321 (1918).

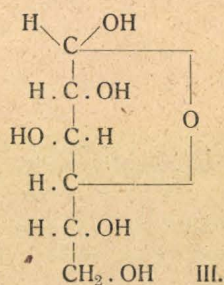
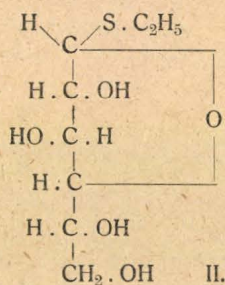
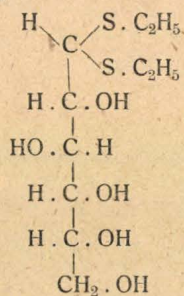
² K. Freudenberg u. O. Ivers, Ber. 55, 930 (1922).

A monosaccharidák mercaptaljainak lebontása és az alkohol-glykozidák új szintézise.¹

Irta: *Pacsu Jenő.*

Ismeretes, hogy az egyszerű aldehycukrok konc. sósav hatására könnyen összekapcsolódnak a thioalkoholokkal, s a jól kristályosodó mercaptalok keletkeznek belőlük. Nemrég kimutattam,² hogy a d-glucose-dibenzylmercaptal egy, illetve két molekula acetonnal kondenzálható s a reakciós termékből a monoaceton-származék kristályosan elkülöníthető. Az aceton-származékokból azután a megfelelő methylezett termékeket, a mono- és trimethyl-d-glucose-dibenzylmercaptalt állítottam elő. További vizsgálataimnak célja az volt, hogy ezekből a mercaptal-származékokból a mercaptanok eltávolítása után kénmentes, valódi cukor-származékokhoz jussak. Az idevágó vizsgálataim eredményeit egy későbbi közleményben fogom ismertetni, jelen dolgozatomban azokat a kísérleteket közlöm, amelyeket az egyszerű, tehát nem substituált mercaptalokon ama célból végeztem, hogy lebontásukat tanulmányozzam és amely kísérletek az alkohol-glykozidáknak egy új szintézisét eredményezték.

A monosaccharidák mercaptaljai szagtalan, állandó vegyületek, amelyek forró vízben vagy alkoholban jól oldódnak és hajlékony, hosszú tűkben kristályosodnak. A forró Fehling-féle oldatot nem redukálják, lúgokban sóképződés közben feloldódnak, az oldatból azonban savak hatására változatlanul ismét kiválnak. Lebontásuk savak, bróm, permanganat vagy mercurichlorid segítségével eszközölhető. Ezek közül a savak hidrolizálják ugyan a mercaptalokat, de a hydrolyzis sebessége nem mindig kielégítő; így pl. a benzylmercaptalok 5%-os sósavval több órán keresztül forró vízfürdőn melegítve alig szenvednek változást. Azonkívül az aceton-származékoknál amúgy sem jöhetnének tekintetbe, mert ezekből az acetonek hig savak hatására könnyen lehasadnak. Bróm úgy látszik mélyebbre ható változásokat idéz elő a molekulában, permanganat hatására pedig olyan anyagok keletkeznek, amelyeknek szerkezete még ismeretlen. Mindezeknél fogva a lebontás végzésére mercurichlorid látszott a legalkalmasabbnak annál is inkább, mert ez a só W. Schneider és J. Sepp³ szerint a thio-glucosidoknak mercaptalokból való előállítására jól felhasználható.

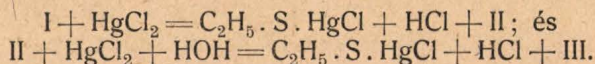


¹ Dolgozat a budapesti kir. m. Pázmány Péter-tudományegyetem II. sz. vegytani intézetének laboratóriumából. Szerző előadta a chemiai szakosztálynak 1925. január hó 27-én tartott ülésén.

² Magy. Chem. Foly. 1924. 1—6. füzet.

³ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 49, 2054 (1916); 51, 220 (1918).

A mercurichlorid és pl. a d-glucose-diaethylmercaptal között a reakció a következő két szakaszban folyik le:



Az első szakaszban sósavgázon és a mercaptannak vízben vagy alkoholban csaknem oldhatatlan higany-sóján kívül aethyl-thioglucozid keletkezik. Habár e lebontásnál az első szénatom asymmetrikussá válik, miáltal úgy az α -, mint a β -thioglucozid egyidejű keletkezése lehetséges, mindazonáltal a kapott termékben csak a magasabban forgató α -forma található meg. Schneider¹ és munkatársa a reakciót szobahőmérsékleten és nagyon híg oldatban — amely a komponenseket aequivalens mennyiségben tartalmazta — hagyták lefolyni, a képződő sósavat pedig időnkint semlegesítették. Kísérleteim azt mutatták, hogy a híg oldat alkalmazása nemcsak felesleges, hanem a thioglucozid termelését illetőleg egyenesen káros. A mercaptalok ugyanis híg oldatban csak rendkívül nehezen reagálnak mercurichloriddal, forró tömény abszolút alkoholos oldatban ellenben csaknem pillanatok alatt és majdnem tökéletesen. A reakció azonban még így sem teljes, mert a mercaptal kis mennyisége mindig változatlan marad. Ennek oka az, hogy az oldat a reakció folyamán a mercaptalra és a mercurichloridra nézve mindinkább hígabbá, a keletkező thioglucozidra nézve pedig fokozatosan koncentráltabbá válik. Ennek megfelelőleg a reakciósebesség a mercaptal és a mercurichlorid között folytonosan csökken, míg végre a reakció teljesen megáll anélkül, hogy a mercaptal egész mennyisége átalakult volna. A keletkezett thioglucozid szintén reagál a mercurichloriddal, ha lassabban is, mint a mercaptal. A glucose-mercaptaloknál és a thioglucozidoknál a két reakciósebesség között meglehetősen nagy fokozati különbség van, ellenben pl. a galaktose-származékoknál már Schneider sem talált különbséget, úgy hogy itt a reakció oly módon folyik le, hogy a galaktose-mercaptal mennyiségének a fele változatlan marad, másik fele pedig szabad cukorrá bontódik el. Ha tehát a glucose-mercaptalokat jó termelési hányaddal akarjuk lebontani, akkor forró és koncentrált oldatot kell használni, s a reakciót az ugyancsak forró és koncentrált alkoholos mercurichlorid-oldat hozzáöntése után már 5—10 perc múlva meg kell szakítani. A keletkező sósavat fölösleges a reakció folyamán közömbösíteni, ez elvégezhető azután is, amikor a változatlanul maradt mercurichloridot az oldatból kénhidrogénnel már eltávolítottuk. Ily módon sikerült pl. az α -benzyl-thioglucozidot 81%-os termeléssel előállítanom, míg Schneider és munkatársának módszere szerint a termelés csak 10%.

Ha a reakciós elegyet a fenti időn túl melegítjük, akkor a mercurichloridnak változatlanul maradt része reakcióba lép a keletkezett thioglucoziddal. Mivel azonban a további lebontáshoz szükséges vízmennyiség az abszolút alkoholos oldatban hiányzik, ennél fogva víz helyett maga az oldószerül alkalmazott alkohol használnodik fel és a cukormolekulába a mercaptan-maradék helyébe belép az $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ stb. gyök, aszerint, hogy methyl-, aethyl- stb. alkoholt használtunk fel oldószernek és így a szabad cukor helyett annak glykozidja keletkezik. Ezen a reakción alapszik az alkohol-glykozidák szintézise. Ha ugyanis egy mol. mercaptalhoz azonnal két mol. mercurichloridot veszünk, vagy ami még jobb, ez utóbbit fölösleg-

¹ loc. cit.

ben alkalmazzuk, akkor a glykozidák csaknem quantitativ képződnek, s a reakció már 5—10 perc múlva befejeződik. A szintézis tehát a mercaptan-maradéknak az alkoholmaradékkal való egyszerű kicserélésén alapszik. A reakciót eddig behatóan a glucose aethyl- és benzyl-mercaptáljának abszolút methylalkoholos oldatain tanulmányoztam, az elvégzett előkísérletek azonban azt mutatták, hogy a szintézis általános érvényű, ami különben előre is várható volt.

Érdekes az, hogy a keletkezett nyertermékben a stereoizomer β -forma is föllelhető. Ennek a mennyisége úgy látszik a reakciós elegy melegítésének időtartamától függ, s talán a keletkezett sósavnak az α -formára kifejtett másodlagos hatásával magyarázható. Különben az a tény, hogy a közbenső egységes α -thioglucosidból úgy az α -, mint a β -methyl-glucosid képződik, egyáltalán nem meglepő, mert ebben az esetben a helyettesítés egy asymmetrikus szénatomon történik, ilyenkor pedig — miként azt már sok más esetben is tapasztalták — a konfigurációban változás állhat be.

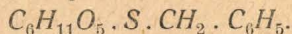
Az alkohol-glykozidák szintézise eddig két általánosan ismert és használt módszer szerint történt. Az E. Fischer-féle eljárásnál¹ a cukrot sósav-gázt tartalmazó alkohollal huzamosabb ideig forraljuk, a W. Königs és E. Knorr-féle eljárásnál² pedig az acetobromcukrot ezüstcarbonat vagy -oxyd jelenlétében reagáltatjuk a kívánt alkohollal, s a keletkezett acetylezett glykozidából az acetyleket lehasítjuk. Az új szintézisnek e két eljárással szemben előnye az, hogy rövidebb ideig tart, részleges bomlás nem áll be, s elkerülhető a bombacsőnek vagy az autoklávnak használata, mely különösen a methylglykozidák készítésénél a Fischer-féle eljárásnak hátránya.

A ketoncukroknál ez a szintézis természetesen nem használható, mert ezekből thioalkohollokkal nem keletkeznek a megfelelő mercaptalok.

A szintézisnek a hozzáférhető aldosekra és alkoholokra való kiterjesztését célzó kísérleteim folyamatban vannak.

Kísérleti rész.

A d-glucose-dibenzylmercaptál lebontása α -benzyl-thioglucosiddá.



4.1 g d-glucose-dibenzylmercaptált 50 cm³ forró abszolút alkoholban feloldottam és 2.72 g mercurichloridnak (1 mol.) 10 cm³ abszolút alkoholban való forró oldatával elegyítettem. Azonnal kiváltott egy sűrű, fehér, kristályos csapadék, mely a benzylmercaptálnak következő összetételű higany-sója: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$. — A képződött sósavtól meglehetősen savanyú reakcióelegyet 5—10 percig 70°-on melegítettem, azután forrón szűrtem. A kiváltott és kevés abszolút alkohollal kimosott, majd megszáritott higanysó súlya 3.2 g volt, tehát körülbelül 10%-kal kevesebb az elméleti mennyiségnél. Ezután a lehűtött oldatba kénhidrogéngázt vezettem, a leváltott fekete higany-sulfidot leszűrtem és a tiszta oldatot finoman porított ezüstcarbonáttal semlegesítettem. A megszárit, közömbös, kémhatású folyadékot vákuumban, 40—45°-on bepároltam, a maradékot kevés vízben feloldottam és 0°-ra hűtöttem, amikor is a változatlanul maradt mercaptál kiváltott (0.36 g). A megszárit oldatot ismét vákuumban pároltam be, s a maradékot forró ecetesterből átkristályosítottam. Termelés 2.33 g volt, azaz 81%-a az elméletinek. A kris-

¹ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 26, 2400 (1893).

² Berichte d. deutsch. chem. Ges. 34, 957 (1901).

tályok $112-114^{\circ}$ -on olvadtak, s körülbelül 4% -os vizes oldatban meghatározva $[\alpha]_D^{20} = +176.1^{\circ}$ volt.

A d-glucose-dibenzylmercaptál lebontása methyl-glucosiddá.

A glucosid előállítás céljából kiindulhatunk úgy az aethyl-, mint pedig a benzylmercaptálból. Miután az utóbbi az általam javított eljárás¹ szerint jó kitermeléssel állítható elő, alkalmazása már csak azért is előnyösebb, mert vízben nehezebben oldódik, s így a változatlanul maradt rész könnyebben távolítható el.

8.2 g glucose-dibenzylmercaptált feloldottam 100 cm³ „Kahlbaum“ jelzésű forró methylalkoholban, s 16.3 g mercurichlorid (3 mol.) ugyanezen oldószernek 30 cm³-ében való oldatával elegyítettem. Negyedórai melegítés után a kiválott $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ -t leszűrtem (13.95 g az elméleti 14.29 g helyett), s a lehűtött oldatból a fölös mennyiségű mercurichloridot kénhidrogéngáz bevezetése útján eltávolítottam. A megszűrt oldatot finoman porított Ag_2CO_3 -tal semlegesítettem és az esetleg csontszénnel kezelt szűrletet alacsony nyomás alatt $30-35^{\circ}$ -os fürdőből ledestilláltam. A változatlan mercaptálnak — amelynek mennyisége azonban igen csekély — eltávolítása céljából a maradékot kevés vízben feloldottam és erősen lehűtöttem. A megszűrt oldatot ezután vákuumban ismét bepároltam, s a sűrű szirupot abszolút alkoholban feloldottam. A kristályosodás rövid idő múlva megindult s az α -methyl-glucosid túalakú kristályokban kiválott. A termék súlya 2.77 g volt, tehát 71% -a a számítottnak. 18 s. r. forró abszolút alkoholból való másodszori kristályosítás után a glucosid 166° -on olvadt és körülbelül 8% -os vizes oldatban $[\alpha]_D^{20} = +157.72^{\circ}$ volt.

A nyerstermékről leszűrt oldatból lehűtésekor újabb kristályok váltottak ki. Az így nyert anyag a β -methyl-glucosid, melynek mennyisége 12 órai állás után 0.74 g-ra szaporodott (19% -a a számítottnak). 8 s. r. forró abszolút alkoholból való kristályosítás után a termék $108-110^{\circ}$ -on olvadt és körülbelül 8% -os oldatban meghatározva $[\alpha]_D^{20} = -31.73^{\circ}$ -ot mutatott. Összesen tehát 90.5% methyl-glucosid keletkezett, ebben azonban túlsúlyban van az α -forma (71.5%). Egyizben, midőn a mercaptált a mercurichlorid-oldattal csak 5 percig melegítettem, a β -formát csak 6% -nál kevesebb mennyiségben nyertem, ugyanakkor azonban az α -forma mennyisége 82% -ra szökkent fel. A benzylmercaptál helyett aethylmercaptált alkalmazva kiindulási anyagul, a keletkezett glucosidnak úgy a mennyiségét, mint az előállításának menetét illetőleg semmi lényegesebb eltérés nem volt megállapítható.

¹ loc. cit.

Adatok a halogénsavak kimutatásához.¹

Irta: Bicskei József.

Előző dolgozatomban megkíséreltem az anionok kimutatására olyan módszert kidolgozni, mely az oxidációs-redukciós elv alapjára van építve. Ennek keretében volt alkalmam rámutatni azon fokozatosságra, mely a

¹ A II. sz. chemiai intézetben készült dolgozat. Szerző előadta a chemiai szakosztály 1925. április hó 23-án tartott ülésén.

hasznos szerkezetű halogénsavak — helyesebben halogénelemet tartalmazó ionok — redukáló, illetőleg oxidáló képességében mutatkozik. Ennek a fokozatosságának a analitikai értékesítését óhajtom ezúttal röviden megvilágítani.

Az a tény, hogy a haloidsavak redukáló hatása a halogénelem atom-súlyának növekedésével nagyobbodik, már régóta ismeretes. A jodidból és a bromidból már A. Reimann¹ chlóros vízzel tette szabaddá a jódot, illetőleg a brómot és ez a reakció még ma is használatos és alkalmas arra, hogy a kémszer mennyiségének fokozatos növelésével a jodidot és bromidot egymás mellett is kimutathassuk. Fresenius² különböző oxidáló szereket ismertet, melyekkel a jodid kimutatása végezhető; ezek között említi meg a káliumpermanganátot is, melyet ezen célból gyengén savanyú közegben először Henry alkalmazott. Ettől kezdve egyre sűrűbben alkalmazzák a szerzők ezt a kémszert a haloidsavak kimutatásánál és mennyiségi meghatározásánál. Ha a jodid-bromid elegyhez, melyet híg kénsavval megsavanyítottunk, kevés tetrachlormethan és cseppenként híg (kb. 1/10 n.) káliumpermanganátot adunk, úgy először mindig a jodid oxidációja megy végbe, és csak ennek lezajlása után kerül a sor a bromid oxidációjára. Erről meggyőződhetünk úgy, hogy a káliumpermanganát cseppjének leesése után az elegyet összerázzuk, mikor is a leülepedő tetrachlormethan eleinte ibolyaszínű lesz és csak a káliumpermanganát további hozzáadása után — ha elegendő bróm válik szabaddá — csap át a sárga színbe. A permanganation rendkívül nagy oxidálóképességét felhasználhatjuk arra, hogy a jodidot a bromid mellett erősen savanyú közegben is kimutathassuk a következő módon: A vizsgálandó oldat néhány cm³-ét híg kénsavval megsavanyítjuk és pár csepp keményítővel látjuk el; ezt az elegyet pár csepp erősen felhígított (kb. 1/1000 n.) káliumpermanganát-oldattal rázzuk össze. A kék színeződés fellépése a jodid jelenlétét mutatja, melynek igen erős redukáló képessége még a viszonylag nagy mennyiségben jelenlevő bromid mellett is érvényre jut. Olyan oldatban, melynek 10 cm³-ében 1 g KBr mellett 0.0002 g KJ van feloldva, a jodid ilyen módon még kimutatható.

Míg a hidrogén-halogén vegyületek redukáló képességében határozott fokozatosság tapasztalható, addig a halogenationok oxidáló hatásában ezt nem mindenkor észleljük. Közismert dolog, hogy a chlorát-, bromát- és jodátionok közül az első a legerősebb, az utolsó pedig a leggyengébb oxidáló hatású. Bár ez a fokozatosság a megfelelő oxidációs potenciálok megmérése révén számszerűleg is igazolva van, nem mutatkozik így a különböző oxidációs-redukációs reakciók lejátszódása alkalmával. A jodidion oxidációja a chloration hatására még savanyú közegben is csak lassan megy végbe, a ferroion oxidációját pedig csak a bromation eszközli pillanatnyilag; a halogenationok oxidációs hatásában mutatkozó fokozatos csökkenést tehát ezen reakciók alkalmával a következő sorrendben észleljük: Bromát-, jodát- és chlorátion. Ennek alapján a bromát- és jodátion kimutatását egymás mellett, valamint chlorátion jelenlétében is a következő módon végezhetjük: Az elegy 1—2 cm³-ét néhány csepp kénsav és tetrachlormethan hozzáadása után kb. két térfogat tömény ferrosulfát-oldattal rázzuk össze; bromátion jelenlétében, minthogy a reakció folyamán szabad bróm képződik, a leülepedő tetrachlormethan színe sárga lesz. Ebben az esetben a tetrachlormethan fölött levő elegyet óvatosan másik kémcsőbe öntjük át, majd — miután

¹ Ann. der Chemie, 115 (140), 1860.

² Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. (Vierzehnte Aufl. 1874.)

meggyőződünk arról, hogy az elegy szabad brómot már nem tartalmaz, illetőleg ezt tetrachlormethannal való összerázással eltávolítottuk — forrásig felmelegítettük és lehűtés után kevés tetrachlormethannal összerázzuk. A jodátion redukciója alkalmával képződött jód a leülepedő tetrachlormethant ibolyaszínűre festi, míg a chlorátion chlorionná redukálódva a tetrachlormethan felett levő folyadékban foglal helyet. Könnyen belátható, hogy a jodátion a bromátion mellett nem mutatható ki ilyen módon elég érzékenyen. A jodátionnak chlorát- és bromátion mellett való érzékeny kimutatását olyan kémszerrel eszközölhetjük, mely ez utóbbiakra nem, vagy legalább is kevésbé hat. Jellemző és érzékeny kémszerül alkalmazhatjuk erre a célra a káliumrhodanidnak (kb. 1%-os) híg vizes oldatát.

A rhodanid- és jodátionnak egymásra való hatását E. Rupp¹ tanulmányozta. Nevezett szerző, mikor megkísérelte a káliumjodátot mérőoldat gyanánt alkalmazni, többek között a rhodanid mennyiségi meghatározását is tervezte vele; ez azonban nem sikerült neki, és pedig szerinte azért, mert az $5\text{HCNS} + 6\text{HJO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{HCN} + 3\text{J}_2$ egyenletnek megfelelően képződött jód és cyanhydrogen egymásra hatása miatt jódhydrogen is keletkezik ($\text{HCN} + \text{J}_2 = \text{JCN} + \text{HJ}$), mely a káliumjodátot tovább fogyasztja. Bár a rhodanid- és jodátion egymásra hatásakor lezajló reakció nem képezhette alapját a rhodanidok mennyiségi meghatározásának, mégis az a körülmény, hogy a reakció, még igen híg oldatban is gyorsan folyik le és ez más oxidáló hatású anionok jelenlétében is észlelhető, alkalmassá teszi a rhodanidionnak a jodátion jellemző kimutatására való felhasználását.

A kimutatást úgy végezzük, hogy a vizsgálandó oldat 1—2 cm³-ét pár csepp híg kénsavval megsavanyítjuk és néhány csepp keményítő-oldattal elegyítjük; ezen elegyet 1—2 csepp híg (kb. 1%-os) káliumrhodanid oldatával rázzuk össze: a kék színeződés azonnal — híg oldatok esetében néhány másodperc múlva — észlelhető, ha az oldatban jodátion volt jelen. Minthogy a nagy feleslegben alkalmazott káliumrhodanid a reakció érzékenységén ejtne csorbát, a kémszert legcélszerűbb egy üvegbot segítségével az elegybe vinni.

A reakció érzékenységére vonatkozólag megjegyzem, hogy olyan híg oldatban, melynek 10 cm³-ében 0,00005 g KJO₃ van feloldva, a jodátion kimutatható még akkor is, ha a káliumjodát ezen mennyisége mellett a 10 cm³ oldatban 0,01 g KBrO₃, vagy 0,6 g KClO₃, illetőleg 2,5 g KNO₃ is jelen van. Ha a jodát mellett bromát is van jelen, a reakció lefolyása akként módosul, hogy a kék színeződés — a bromát viszonylagos koncentrációjától függően — rövidebb vagy hosszabb idő alatt eltűnik és az oldatban szabad bróm jelenik meg. Ez az oka annak, hogy a három, oxidáló aniont tartalmazó vegyület közül a KBrO₃ jelenléte mellett legkevésbé érzékeny a jodátion kimutatása. Minthogy az érzékenység gyakorlati szempontból még ebben az esetben is kielégítő, a káliumrhodanidot a jodátion jellemző és érzékeny kémszerének tekinthetjük.

¹ E. Rupp: Archiv. der Pharm. 243, 98. (1905).

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A kir. magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztálya 1925. évi május hó 26-án tartotta **205.** ülését. Előadást tartott: *Schulek Elemér* „A bromitek és bromátok, joditek és jodátok, bromátok és jodátok egymásmellett való meghatározása“ címmel.

A szakosztály elhatározta néhai *Scheitz Pál* „A minőségi chemiai analízis módszerei“ című munkájának újbóli kiadását, mivel az első kiadás, amely mint a Magyar Chemiai Folyóirat XVI. évfolyamának melléklete jelent meg, teljesen elfogyott.

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :
 - a) rendes,
 - b) rendkívüli és
 - c) vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :
 - a) Más szakosztály tagjai,
 - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való részvételüket két rendes tag útján a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
 - a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - b) Az aktív és passzív választási jog,
 - c) Előadásokat tarthatnak,
 - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás rend-

szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsinos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

404 71

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV BUGARSZKY ISTVÁN KARLOVSZKY GEYZA
SZARVASY IMRE WESZELSZKY GYULA 'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1925. JULIUS—DECEMBER

XXXI. ÉVFOLYAM. 7—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1926.

TARTALOM.

	Oldal
A gentiobiózzról és az amygdalinnal való összefüggéséről. Irta: <i>Zemplén Géza</i>	49
A cobaltchloridoldatok színváltozásainak okairól. Irta: <i>Gróh Gyula</i>	53
A d-glucose új metylszármazékairól. Irta: <i>Pacsu Jenő</i>	60
Az alkaliföldfémek karbonátjainak kolloid oldatairól. Irta: <i>Buzágh Aladár</i>	70
Az androsin szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	75
Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről. Irta: <i>Brummer Ernő</i>	76
A jó diffúziósebessége tiszta oldószerekben és oldószerelegyekben. Írták: <i>Gróh Gyula és Kelp Ilona</i>	83
A metadioxyfahéjsav szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	91
Auszüge aus den im XXXI. Jahrgang der Ungarischen Chemischen Zeitschrift erschienenen Mitteilungen	94

Címlap és tartalom a XXXI. évfolyamhoz.

Tudósítás a szakosztály üléseiről a boríték 3. lapján.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le, lehetőleg a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, de átszövegezés nélkül.

A szerzők addig míg a nagy drágaság tart, ingyen csak 10 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal, vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

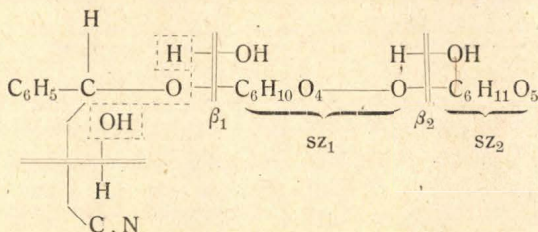
Kéziratok és kefelenyomatok: dr. P l a n k J e n ő műegyetemi m. tanár címére (Budapest, I., Budafoki-út 8. sz., II. em.) küldendők.

A gentiobiózzról és az amygdalinnal való összefüggéséről.

Irta: Zemplén Géza.¹

A keserű és édes mandulában, a barack, a szilva, a cseresznye stb. magjaiban van jelen az amygdalin nevű nitrogéntartalmú glükozid, amelyet már közel száz esztendeje fedezett fel P. Robiquet és F. Boutrou-Charard.² Nemsokára felfedezése után fordították figyelmüket az amygdalin felé a kémiai kutatás nagy mesterei: Wöhler és Liebig,³ és mintaszerű munkálataikban kimutatták, hogy az amygdalin híg savak, továbbá egy az amygdalinnal mindig együtt jelenlevő ismeretlen anyag, az emulszin hatására két molekula szőlőcukorra, egy molekula benzaldehydre és egy molekula cyanhidrogénre bomlik. Ugyanezen klasszikus munkájukhoz fűződik a benzoylgyök fogalmának a tisztázása.

Schiff⁴ volt az, aki reámutatott arra, hogy az amygdalinban a két szőlőcukor-molekula valószínűleg egymáshoz van kapcsolódva, tehát egy diszacharid alakjában van jelen. E. Fischer⁵ jött reá, hogy a megszáritott élesztő vizes kivonata a diszacharidkötést bontja és szőlőcukor, továbbá mandulasavnitrilglükozid keletkezik az amygdalinnal. Épen ezért azt következtette ezen észleléséből, hogy az amygdalinban szereplő diszacharid a maltóz vagy egy a maltózhoz nagyon közel álló cukor. Az amygdalin szerkezetét tehát ezek alapján a következő szimbolummal fejezhetjük ki:



A β -val jelzett helyeken hidrolízis folytán szétszakad a rendszer, még pedig sokkal könnyebben a két szőlőcukormaradék között (β_2 helyen), mint a benzaldehydcyanhydrin és a mellette levő cukormaradék között (β_1 helyen).

Fischer óta majdnem minden kutatót, aki cukorchemiával foglalkozott, az érdekelte, hogy megtudja, milyen diszacharid van jelen kötött állapotban és amygdalinban.

¹ Szerző előadta a chem.-ásványtani szakoszt. 1924 okt. 28-án tartott 199. ülésén.

² P. Robiquet és F. Boutrou-Charard: Annales de Chimie et de Physique (2), 44, 352 (1830).

³ F. Wöhler és J. Liebig: Annalen der Chemie 22, 1 (1835).

⁴ H. Schiff: Annalen der Chemie 154, 339 (1870).

⁵ E. Fischer: Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 28, 1508 (1895.)

Ha áttekintjük a lehetőségeket, amelyek egy oly diszaccharidra vonatkoznak, mely két szőlőcukor-molekulából tevődik össze, ezenfelül pedig tekintetbe vesszük, hogy a kérdéses diszaccharidnak redukáló képességgel kell bírnia, tekintve azt, hogy sem az amygdalin, sem pedig a mandulasavnitril nem redukálnak, akkor a következő meggondolásra jutunk. Kísérjük figyelemmel a szőlőcukornak ma elfogadott szerkezetét:

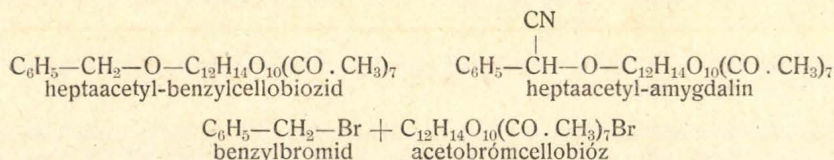
Most pedig nézzük, hogy egy másik szőlőcukor-molekula első szénatomjának hydroxylje hogy kapcsolódhat be elméletileg a másik hydroxyljaiba, fenntartva azt a követelményt, hogy az 1-es és 4-es szénatomokat köti össze az oxigén-híd. Az 1-es és 2-es szénatom hydroxyljai nem vehetnek részt az anhydridképződésnél, mert az oszazonképződés nem volna lehetséges. A 4-es szénatom hydroxylja szintén nem szerepelhet. Marad tehát a 3-as, az 5-ös és a 6-os helyzet. Elméletileg tehát a mai felfogás szerint 3 egymástól szerkezetben különböző diszaccharid lehetséges. Ha feltesszük, hogy mindegyik szerkezet egy α - és egy β -konfigurációban léphet föl, akkor elméletileg 6 diszaccharidot képzelhetünk el.

A természetben előforduló különféle anyagokból lebontással vagy természetesen, esetleg szintézissel nyerhető diszaccharidok, melyek ebbe a csoportba tartoznak, következők:

Maltóz
Izomaltóz
Cellobióz
Gentiobióz

Ezek közül munkám megkezdésekor szerkezetben csak a maltóz és a cellobióz voltak ismeretesek, előbbi az angol kutatók¹ szerint 1—6, a második² 1—5 glükozido-glükóz. A maltóz az α -sorba, az izomaltóz, a cellobióz és a gentiobióz a β -sorba tartozik. Az amygdalin diszaccharidjának is a β -sorba kell hogy tartozzék, mert az emulszin hatására a diszaccharid az amygdalinban elbomlik.

Már négy év előtt nekifeküdtem, hogy az amygdalint egy diszaccharid-származékká lebontsam.³ Dacára annak, hogy külön módszert dolgoztam ki, mely az analóg esetekben kitűnően beváltott, akkor nem sikerült kézzelfogható eredményeket elérnem, és amint azt most már tudom, azért nem, mert nem ismertem a gentiobióz-származékoknak rendkívül labilis voltát. Így pl. sikerült egy vegyületet, a heptaacetylbenzylcellobiozidot, mely a heptaacetylamygdalinnal teljesen analóg összetételű, jégecetes brómhidrogénnel diszaccharid-származékká lebontani, ugyanez a módszer az amygdalinnál csődöt mondott:



¹ W. N. Haworth és Leitch: Journ. of the Chem. Society 115, 809 (1919).

² W. N. Haworth és Leitch: Journ. of the Chem. Society 115, 709 (1919).

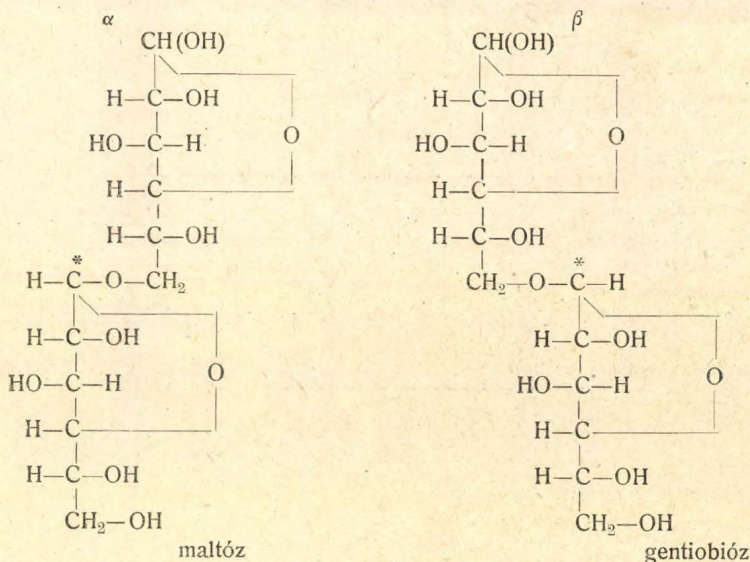
³ Géza Zemplén: Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 53, 996 (1920).

Az angol kutatók methylezéssel kapcsolatos szerkezet felderítései az amygdalin-kérdést újból felszínre hozták és a teljesen methylezett amygdalinsavészternek savakkal keletkezett bomlástermékei alapján az bizonyult be, hogy az amygdalin diszaccharidjának szerkezete azonos a maltózéval, tehát egy 1—6 glükozidoglükóz. Haworth és Leitch¹ értekezésükben tehát azt vonták le végeredményképen, hogy az amygdalin diszaccharidja azonos a maltózzal. Ez ellenkezik azonban azzal a ténnyel, hogy az amygdalin emulszin hatására bomlik, a maltóz pedig nem, miért is az amygdalinban mégis egy a maltóztól eltérő, bár szerkezetben azonos diszaccharidot kell látnunk.

Közben én a legkülönbözőbb módon igyekeztem az amygdalint olyan származékká alakítani, melyre a brómhidrogénes módszer már alkalmazható legyen. Ecélből a Grignard-féle eljárással előbb egy ketont akartam létesíteni, ez nem ment. Azután megpróbáltam az amygdalinamidoxidot lebontani, mind sikertelenül. A lebontásokkal tehát felhagytam egyelőre és más úton kísérletem eldönteni a diszaccharid mineműségét.

Kísérleteim alapgondolata az volt, hogy ha az amygdalin diszaccharidját az emulszin bontja, ugyanazt a diszaccharidot fel kell építenie. Ámde tudjuk, hogy a glükóz koncentrált oldatban emulszin hatására gentiobiózzá tömörül, egy diszacchariddá, mely bizonyos hónapokban a gentiana-félék gyökerében is jelen van. Ebből elméleti alapon azt következtettem, hogy az amygdalin diszaccharidja a gentiobióz.

Ennek igazolására fel kellett először derítenem a gentiobióz szerkezetét, melyet az angol kutatók bevált módszerével végeztem. Ennek eredménye valóban az az általam várt tény lett, hogy a gentiobióz is egy 1—6 glükozido-glükóz és a maltóz meg a gentiobióz között csak a csillaggal jelölt szénatómnak kétféle lehetséges konfigurációja miatt van különbség:



¹ W. N. Haworth és Leitch: Journ. of the Chem. Soc. 121, 1921 (1922).

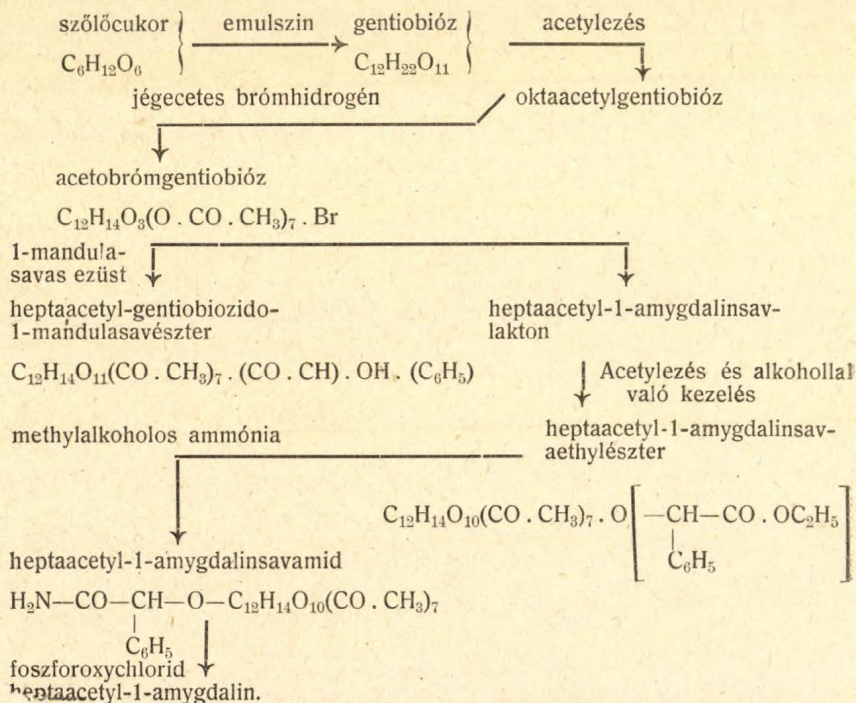
Midőn munkám ezen részét befejeztem, tudomásomra jutott, hogy Ha worth az angol chemiai társulat 1923 november 15-iki ülésén előadta a gentiobióz szerkezetének felderítését és ugyanarra az eredményre jutott, mint én. Ezen tények a saját kutatásaim eredményét teljesen megerősítik. Kerülő úton mindkettőnknek egybevágó kutatásai azt bizonyítják, hogy az amygdalin diszacharidja a gentiobiózzal azonos.

Ezután következett ezen tények bizonyítása azáltal, hogy lehetséges-e a gentiobióból szintézissel eljutni a természetes amygdalinhoz. A problémát teljesen megoldottam a következő módon:

Először készítettem egy eljárás szerint, amelyet már évekkel ezelőtt kidolgoztam, szőlőcukorból gentiobiózt, illetőleg egannak oktaacetyl vegyületét. Az oktaacetyl-vegyület jégecetes brómhidrogén segítségével a heptaacetyl-brómgentiobiózt szolgáltatta. Ennek mandulasavas ezüstsé való cserebomlása alkalmával kétféle reakció megy végbe, mert a d1-mandulasavas ezüst tautomér vegyület. Keletkezik egyrészt a heptaacetyl-gentiobióz-d1-mandulasávszter, mely elszappanosítás után redukál és keletkezik a nem redukáló heptaacetyl-d1-amygdalinsav.

Ha ugyanezt a szintézist acetobrómgentiobiózzal és 1-mandulasavas ezüstsé hajtjuk végre, akkor előáll a heptaacetyl-gentiobiózido-1-mandulasávszter és a hexaacetyl-1-amygdalinsav-lakton, mely acetylezve és abszolút alkoholból való átkristályosítás alkalmával az aethylészterre alakul. Utóbbi termék száraz ammóniával telített methylalkohollal átmegy heptaacetyl-1-amygdalinsavamidba, ez pedig foszforoxychloriddal kezelve veszít egy molekula vizet és keletkezik a természetes amygdalinnak heptaacetyl-vegyülete.

A szintézis menetét a következő schema mutatja.



A heptaacetylamygdalinból methylalkoholos ammóniával való elszappanosítás útján a szabad amygdalin kinyerése már ismeretes.¹

A kísérletek részletes leírását lásd a Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft folyóiratban, 57. kötet, 698-704, 1194-1200 és 1357-1359. lap.

E. Fischer u. M. Bergmann: Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 50, 1066 (1917).

A cobaltchloridoldatok színváltozásainak okairól.¹

Irta: *Dr. Gróh Gyula.*

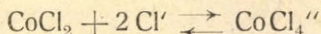
— Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből. —

I. A cobaltchloridoldatok színváltozásának közismert jelensége számos vizsgálat tárgyát képezte, melyeknek irodalmát itt nem lehet céloim összefoglalni. E tekintetben az anorganikus chemiai kézikönyvekre² és a megfelelő folyóiratokra utalok. Csak annyit kell megjegyezni, hogy e színváltozások okára nézve idők folyamán két magyarázat alakult ki. Közülük az egyik — az ú. n. hidratelmélet — a színváltozás okául az oldott molekulákhoz (illetve ionokhoz) kötött vízmennyiség változását jelöli meg olyképen, hogy a hidratált molekulák pirosak, a vízmentesek kékek lennének. A másik felfogás szerint a kék szín komplex ionoktól származik, míg a nem komplex alakban levő CoCl_2 -molekulák, illetve az ebből egyszerű elektrolytos disszociáció útján keletkezett ionok piros színt adnak az oldatnak. A kék színt előidéző komplex ionok összetételére nézve az irodalomban csak annyit találunk, hogy ezek vagy a CoCl_3' , vagy a CoCl_4'' formulának felelnek meg.³

Azok a vizsgálatok, melyeket a CoCl_2 propyl-, aethyl- és methylalkoholos, továbbá vizes oldatain spektrálfotometer segítségével végeztünk, minden részletükben a komplex-elméletet erősítették meg s lehetővé tették azt, hogy a kék színt okozó komplex ion összetételére is következtetést vonhassunk. Ez utóbbit CoCl_4 -nek találva, vizsgálataink végső eredményeül a következőképen foglalhatjuk össze a színváltozás-kérdés lényegét:

1. A vizes oldatokon észlelhető színváltozások (vagyis a kékből a pirosba való átcsapás az oldat hígításakor, az ellenkező irányú színváltozás chlorid-hozzáadásakor) lényegileg *abszolút, vízmentes alkoholos oldatokon is reprodukálhatók*. Nem szükséges tehát feltenni, hogy a víz, mint a színes molekulafajok alkatrésze lényeges szerepet játszik.

2. A színváltozások kielégítően megmagyarázhatók, ha a következő egyensúlyt tételezzük fel:



A szereplő molekulafajok közül egyedül a CoCl_4'' kék. A CoCl_2 -re ható Cl' -ionok persze akár egy *másik* CoCl_2 -molekulából, akár egy — az illető közegben oldott — más chloridtól származhatnak.

3. A vizes és a különböző alkoholos CoCl_2 -oldatok közt csupán kvantitativ értelemben van eltérés, és pedig olykép, hogy (nem túltömény)

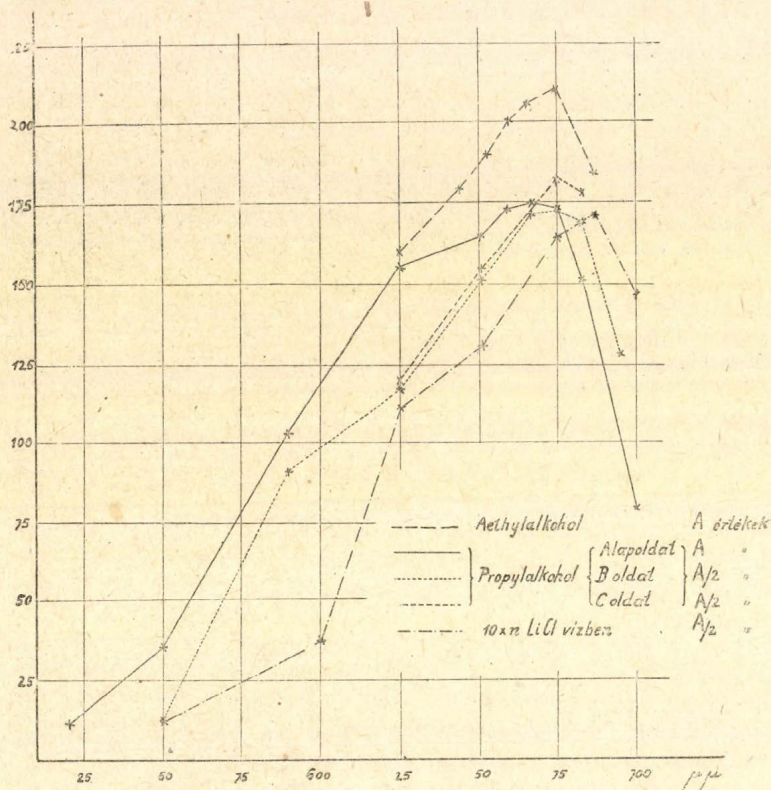
¹ Szerző előadta a chem.-ásványtani szakoszt. 1925. okt. 27-én tartott ülésén.

² Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chemie.

³ F. G. Donnan und H. Bassett jun.: Proc. Chem. Soc. 18, 164 (1902), Journ. Chem. Soc. London 81, 939 (1902), Chem. Centralbl. 1902, II. 320.

vizes oldatoknál a fenti átalakulás az *alsó* nyíl irányában praktice teljes; ezzel szemben propylalkoholos oldatoknál a *felső* nyíl irányában praktice teljes reakcióval, aethylalkoholos (nem túlságosan híg) oldatoknál ugyanilyen irányban csaknem teljes reakcióval, methylalkoholos oldatoknál pedig mindkét irányú részleges reakcióval, vagyis egyensúllyal van dolgunk.

Igy is kifejezhetjük a most mondottakat: A propylalkoholos közeg nem kedvez, az aethylalkoholos közeg kevésbé kedvez, a methylalkoholos közeg jelentékenyen kedvez, a vizes közeg pedig nagymértékben kedvez a kék színt okozó CoCl_4^{--} -összetételű ionok disszociációjának.



II. Eredményeink illetén összefoglalása után — melyet talán szokatlanul csupán azért bocsátottunk előre, hogy magunkat világosabban és az ismétlések lehető elkerülésével fejezhessük ki — a részletekre térünk rá. Itt is előre bocsátjuk a számos észlelésből összeadódó részleteredményeket s csak ezeket követőleg közöljük a végzett egyes spektrálfotométeres mérések közül azokat, melyeket a felvetett kérdések szempontjából okvetlenül szükségesnek tartunk.

Ha a különböző hullámhosszúságoknál mért molekuláris extinkciókoefficienseket ordinátára, a megfelelő hullámhosszúságokat abscisszára viszszük fel, a kékszínű oldatoknál egy meglehetősen meredeken kiemelkedő maximumot látunk (lásd a fenti ábrát); a maximum helye 667—675 μm közt

van. Méréseinknél a főszínyt a maximum nagyságának lehető pontos meghatározására fektettük. A molekuláris extinkciókoefficienseket A -val, ennek (667—675 μ körüli hullámhosszúságnál mért) maximális értékét A_{max} -szal jelöljük.

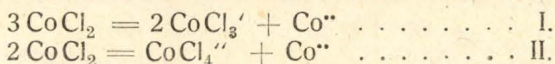
III. *Propylalkoholos oldatok.* A teljesen vízmentes propylalkoholos oldatokat az jellemzi, hogy ezeknél az extinkciókoefficiensek a CoCl_2 koncentrációjától függetlenek. A Beer-törvény tehát érvényes. A_{max} értéke mindeütt 667—675 μ -nél van; nagyságát a következőknek találtuk:

0.4 mólos oldatban	181
0.1 " "	175*
0.05 " "	171
0.01 " "	179

* Számos észlelés középértéke.

Az eltérések a kísérleti hibák határain belül esők, amiből az a következtetés vonható, hogy a kék színt okozó molekulafaj mennyisége a hígításkor nem változik.

Induljunk ki abból, hogy a propylalkoholos oldatok kék színének, tehát a 667—675 μ körüli extinkciós maximumnak okozója a CoCl_3 vagy CoCl_4 komplex, vagyis tételezzük fel, hogy a CoCl_2 -nek propylalkoholban való feloldásakor az alábbi reakciók egyike megy végbe:



Abból, hogy a hígítással az A_{max} értékek nem változnak, egyúttal azt is fel kell tennünk, hogy ezek az átalakulások teljesek.

Az I. és II. egyenlet voltaképen azt mondja, hogy az összes cobaltnak csak kétharmad-, illetve felerésze van komplex (tehát 667—675 μ -nél maximális extinkciót okozó) alakban. Ha azonban a fellelések helyesek, eleve várható, hogy a hiányzó $1/3$, illetve $1/2$ rész is CoCl_3' , illetve CoCl_4'' komplexszé alakítható, ha az oldatba chlorionokat adunk.

Egy kísérletsorozatban tehát 0.1 mólos propylalkoholos cobaltchlorid-oldat 100—100 cm^3 -es próbait vízmentes szilárd LiCl feloldása útján LiCl -ra nézve 0.1, 0.2, illetve 0.4 mólossá tettük. (Ezeket az oldatokat A , B , illetve C -vel jelöljük.) Az extinkció maximumának helye mindegyik oldatnál ugyanaz volt, mint az alapoldatnál, nagyságát pedig a következőknek találtuk:

A -oldatnál	$A_{max} = 284$
B -oldatnál	" = 344
C -oldatnál	" = 364

Látnivaló, hogy az eredeti 0.1 mólos CoCl_2 -oldat maximális extinkciókoefficiense (175) az első esetben kereken másfélszeresre $\left(\frac{284}{175} = 1.62\right)$, a második és harmadik esetben pedig kereken kétszeresre $\left(\frac{344}{175} = 1.97\right)$, illetve $\left(\frac{364}{175} = 2.08\right)$ emelkedett. Minthogy — mint az ábrán látható — az extinkciógörbe alakjára a LiCl -hozzáadás nagyobb befolyással nem volt, joggal következtethető, hogy a LiCl nem gyakorolt más hatást, mint azt,

hogy megnagyobbította annak az alkatrésznek a koncentrációját, mely a LiCl-mentes oldatban is jelen volt. Ez a körülmény tehát a fenti feltevéseket kvalitatív értelemben igazolta.

A legutóbbi mérések azonban ezenfelül arra nézve is engednek következtetést, hogy a kék szín okozója a CoCl_3 , vagy CoCl_4 komplex-e, vagyis a fenti I., illetve II. egyenlet közül melyik a jogosult.

Az I. alatti egyenlet helyessége esetén ugyanis 3 mol CoCl_2 -höz 3 mol LiCl (tehát 1 mol CoCl_2 -höz 1 mol LiCl), a II. egyenlet esetén pedig 2 mol CoCl_2 -höz 4 mol LiCl (tehát 1 mol CoCl_2 -höz 2 mol LiCl) volna adandó avégből, hogy az egész cobaltmennyiség komplexszé alakuljon, vagyis hogy adott cobaltkoncentráció mellett A_{\max} értékét az elérhető legmagasabbra fokozzuk. Viszont e legmagasabb A_{\max} értéke I. esetén 1·5-szerese, II. esetén pedig 2-szerese kell hogy legyen az eredeti (LiCl-mentes) alapoldat A_{\max} -ának.

A fenti kísérletek mindenben a II. egyenlet helyességét igazolják, amennyiben az 0·1 mólos CoCl_2 -oldatot LiCl-re nézve 0·1 mólossá téve, nem kaptuk meg az A_{\max} elérhető maximális értékét; e célból az 0·1 mólos CoCl_2 -oldatot LiCl-re nézve legalább 0·2 mólossá kellett tennünk. Másrészt A_{\max} elérhető legmagasabb értéke nem 1·5-szerese, hanem 1·97—2·08-szorosa, kereken 2-szerese az eredeti 0·1 mólos CoCl_2 -alapoldat A_{\max} -ának.

Megfontolásainkat az alábbi összefoglalás fejezi ki legvilágosabban:

	A_{\max} értéke		
	I	II	Tényleg találva
	egyenlet helyessége esetén számítva		
A-oldat	263	263	284
B-oldat	263	350	344
C-oldat	263	350	364

Mint látható, az észlelések a II alatti egyenletet erősítik meg, legalább is oly pontossággal, mint amilyent a használt spektrálfotometriás módszer megenged.

IV. *Aethylalkoholos oldatok.* Aethylalkoholos cobaltchloridoldatokon R. A. Houston számos észlelést végzett.¹ A Beer-féle törvényt nem találta érvényesnek, A_{\max} értéke a hígítással csökkent. Houston ezt a használt alkohol csekély víztartalmának tulajdonítja. Mi megismételtük Houston kísérleteit,² különös gondot fordítva arra, hogy a használt alkohol a lehetőségig valóban vízmentes legyen. (L. a kísérleti résznel.) Eredményeink azonban ennek ellenére is megegyezők Houston-éival annyiban, hogy a hígítással A_{\max} értékeit csökkenőknek találtuk. Például a CoCl_2 koncentrációját 0·4 molról 0·1 molra csökkentve, A_{\max} értéke 211-ről 171-re csökkent. Nem tartjuk ennél fogva valószínűnek, hogy a víztartalom volna a csökkenés oka. E föltevésben támogat az a körülmény, hogy a methylalkoholos oldatoknál (l. alább) még sokkal jelentékenyebb a Beer-féle törvénytől való eltérés. Az aethylalkoholnál — mint közbeneső homolognál — éleve várható volt a fenti eredmény.

¹ Proc. Roy. Soc. Edinburgh 32, 50. 1911.

² Kovács R.: Dissertatio, Budapest, 1924.

V. *Methylalkoholos oldatok.* A vízmentes methylalkoholos oldatoknál az A_{max} -értékek feltűnően alacsonyabbak, mint az előzőekben s ezenfelül a Beer-féle törvénytől igen nagy eltérések mutatkoznak. Például szolgáljanak a következő számok:¹

0.8 mólos oldatban	-----	$A_{max} = 66.0$	(675 $\mu\mu$)
0.4 " "	-----	" = 22.9	(680 ")
0.2 " "	-----	" = 12.8	(670 ")

A fentiek szerint nyilvánvaló, hogy ennek oka a csekélyebb fokú komplexképződésben, illetve — hígításkor — a komplex szétesésében van. Ha a fenti 0.2 mólos oldatot szilárd LiCl feloldása által LiCl-re nézve 0.2, illetve 0.4 mólossá tesszük, az A_{max} -érték 23.2-re, illetve 43.1-re emelkedett.

VI. *Vizes oldatok.* Érdekesnek kínálkozott annak megvizsgálása, hogy a kékszínű vizes oldatok spektrálfotometrikus szempontból — qualitativ és quantitativ értelemben — mily mértékben egyeznek a kékszínű alkoholos oldatokkal. E vizsgálatoknál — hogy szobahőmérsékleten kék oldatokkal dolgozhassunk — tömény, és pedig 10-szer normal vizes lithiumchlorid-oldatot használtunk a CoCl_2 oldására. A kapott eredmények egyrészt azt mutatják, hogy a Beer-féle törvény csak akkor kezd érvényes lenni, ha a CoCl_2 koncentrációja ily közegben legalább is 0.08 mol, másrészt, hogy az extinkció maximumának helye az alkoholos oldatokéhoz képest kissé a nagyobb hullámhossz felé van eltolva. Kitűnik mindez a következő szám-
adatokból:

CoCl_2 koncentrációja	extinkció maximuma	A_{max}
0.05 mól	687 $\mu\mu$ -nél	137
0.08 " "	687 " "	360
0.1 " "	687 " "	342

A_{max} értékeinek illetén változása úgy értelmezhető, hogy — 10-szer normal lithiumchloridoldatban — legalább 0.08 mól CoCl_2 koncentrációra van szükség, hogy az 55. oldalon közölt (II) átalakulás praktice teljes legyen.

Ha összehasonlítjuk a propyl- és aethylalkoholos oldatokra, továbbá a 10-szer normal (vizes) lithiumchloridos oldatokra vonatkozó számszerű adatokat, az észlelt eltéréseket nem minősíthetjük mélyrehatóaknak. Más szavakkal: ezek az eltérések nem ingathatnak meg abban a feltevésünkben, hogy az extinkciót okozó molekulafaj lényegileg mindegyik oldószerben azonos. A fennálló eltéréseket az oldószer másodlagos hatásaira (solvatio, az elektrolytos disszociáció fokában lehetséges eltérések) vezethetjük vissza.

A most ismertetett módszert más komplexek vizsgálatára is szándékunkban van felhasználni.

Kísérleti rész.

A cobaltchloridot vízből többször átkristályosítottuk, majd vákuum-száritóban P_2O_5 jelenlétében — lassan emelve a hőmérsékletet 120°C -ig — állandó súlyig száritottuk. Minthogy az így nyert anhydrid alkoholban nem oldódott tökéletesen — a száritáskor nyilván bázisos só képződött chlor-veszteség közben — a száritás utolsó részét HCl-gázáramban végeztük. Az így kapott készítmény maradék nélkül oldódott alkoholban. A lithiumchlorid vízmentessé tétele ugyanígy történt.

¹ L ü s k e I.: Dissertatio, Budapest, 1925.

A propyl- és aethylalkohol vízmentesítését fémes calciummal végeztük Winkler Lajos módszere szerint. A methylalkoholt ezenfelül Bjerrum és Zechmeister eljárása szerint¹ fémes magnéziummal is kezeltük. A készítmények vízmentességét pyknométerrel is ellenőriztük.

A spektrálfotométeres mérések a König-Martens-Grünbaum-féle készülékkel történtek, melynek orientáló skáláját számos spektrumvonallal kalibráltuk. A tulajdonképeni méréseknél Nernst-lámpa szolgáltat fényforrássul. Az okulárrést lehetőleg kicsire vettük; a mérési köz — a vörös régióban — 12 μ -nél nem volt nagyobb.

Miután oldataink csaknem kivétel nélkül erősen színesek, vagyis nagy extinkciójúak voltak, aránylag csak kicsiny vastagságú folyadékrétegeket vizsgálhattunk. Ezt úgy értük el, hogy 2 cm hosszú csövekbe náluknál csak 0.031, illetve 0.018 cm-rel kisebb vastagságú planparallel üvegtömböt helyeztünk el. A mérések egyik csoportjánál tehát a folyadékréteg 0.031, másik csoportjánál 0.018 cm volt.

E rétegvastagságokat háromféle módon kalibráltuk, és pedig spherometerrel, higanycsőppel és mikroszkóppal.

A spherometerrel a kalibrálás úgy történt, hogy az abszorpciós cső egyik fedelét a csőre rácsavartuk, beletettük az üvegtömböt s spherometerrel meghatároztuk az üvegtömb felső felülete és a cső felső végének csiszolata közti nivókülönbséget. A higanycseppes kalibrálásnál e nivókülönbség megállapítása céljából az üvegtömb felületére ismert súlyú higanycseppet helyeztünk s most a cső másik fedelét is rácsavartuk. A higanycsepp természetesen ekkor szétnyomódott. Hogy ennek területét meghatározhassuk, a felső zárólapon papírt helyeztünk, melyen — a csövet alulról párhuzamos sugarakkal erősen megvilágítva — a higanycsepp alakját lerajzoltuk. A rajzot kivágtuk s a kivágott papírt megmértük. (Ezt az eljárást persze sokszor ismételtük.) Ismerve még a papír 1 cm²-ének súlyát, a higanyréteg vastagsága ki volt számítható.

Mikroszkóp segítségével úgy mértük ki a csőhosszt, hogy az üvegtömb felső felületére és a zárólap alsó felületére tus-vonalakat rajzoltunk, majd a részeket összezsavarva, a mikroszkóppal a tömbön, illetve a zárólapon levő vonalakat élesre beállítottuk. A köztük levő távolság a mikrometersavaron közvetlenül le volt olvasható.

E méréseket elvégezve kiadódott, hogy a spherometeres mérések az utóbbiakhoz képest túlságosan magas eredményeket szolgáltatnak. Nyilván azért, mert az utóbbi méréseknél a záróüveglap a rácsavarás folytán hajlást szenved, mely a rétegvastagságot csökkenti. Főként a mikroszkópos méréseknél tűnt fel, hogy a zárólap rácsavarásának erőssége jelentékeny befolyással van a kapott eredményre. Ezt a hibaforrást azzal iparkodtunk lehetőleg kikapcsolni, hogy a zárólapokat mindenkor lehetőleg egyforma erősen csavartuk a csőre. Az ily úton elkövethető hiba még így is kitehetett — becslés szerint — $\pm 2-3\%$ -ot; ez a használt spektrálfotométeres módszer egyéb, szintén nem jelentéktelen hibaforrásaival összegezödve, kényesebb problémák vizsgálatánál aggasztó mértékűvé válhatott volna. Az 59. oldalon közölt táblázat megtekintése azonban kétségtelenné teszi, hogy az általunk vizsgált kérdés lényegét mindezek a hibaforrások éppenséggel nem érinthették.

¹ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 56, 894 (1923).

[illegible]

A molekuláris extinkciókoefficiensek kiszámítása ez:

$$A = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{c d}$$

egyenlet szerint történt, hol is a koncentrációt (c) mól pro literegységekben, a rétegvastagságot (d) pedig centiméterekben adtuk meg.

Az egyes kísérleti adatok az alábbi táblázatba vannak összefoglalva. Az adatok egy részét Kovács Rózsának és Lüske Izabellának intézetünkben készült doktori értekezéséből vettem át.

A d-glucose új methylszármazékairól.¹

Irta: *Pacsu Jenő.*

Egy korábbi, a d-glucose-dibenzylmercaptál acetonszármazékairól szóló dolgozatomban² megállapítottam, hogy e mercaptál könnyen kondenzálható egy, ill. két mol. acetonnal. Vízelvönő anyagként vízmentes rézszulfátot alkalmaztam és a keletkezett nyers szirupból a monoaceton-származékot (I) kristályos halmazállapotban nyertem. Bár a szirupszerű diacetonszármazékot (II) nem sikerült teljesen tiszta állapotban elkülöníteni, p-toluolsulfochloriddal pyridin jelenlétében történt összekapcsolása után lehetséges volt az egységes és jól kristályosodó p-toluolsulfonyl-származékot (III) izolálni. A nyers szirupból, mely I és II-öt együttesen tartalmazta, a K. Freudenberg és R. M. Hixon³ módszere szerint végrehajtott methylezés és az acetonnak rákövetkező lehasítása után a pompásan kristályosodó trimethyl-(IV) és az ugyan-csak kristályos monomethyl-d-glucose-dibenzylmercaptál (V) keletkezett. Ezeket alkoholban való különböző oldékonyságuk alapján könnyen el lehetett választani egymástól. Mindeme vegyületek finomabb szerkezetére vonatkozó kérdés azonban akkor még nem volt eldönthető.

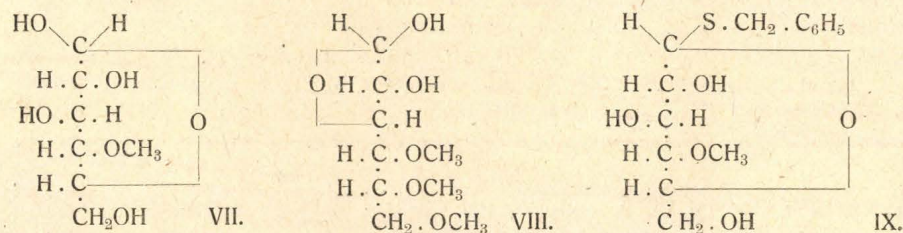
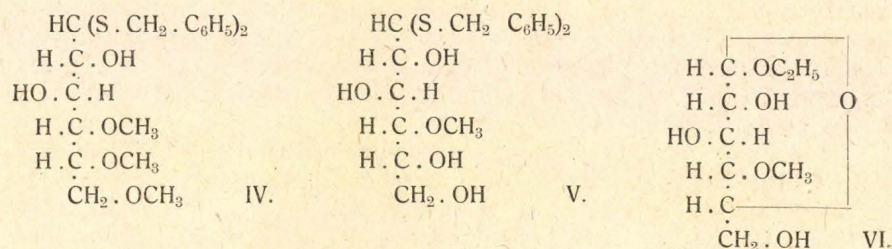
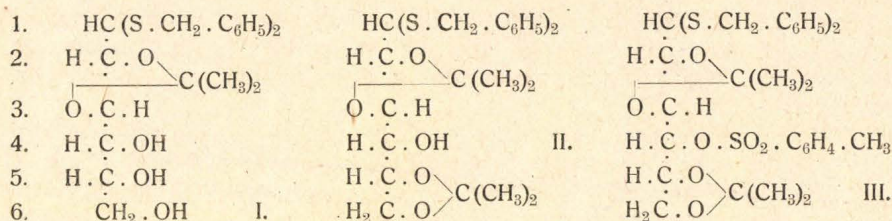
Hogy a magasabb ketonszármazékok viselkedését tanulmányozzam, újabban megkíséréltem a glucose-dibenzylmercaptált methyl-aethyl-ketonnal kondenzálni. A reakció a mercaptál és a keton között, a mercaptálnak e közegben való csekély oldékonysága következtében, rendkívül lassan folyik le s a keletkezett nyers szirupból, mely a mono- és diketon-származékok keverékéből áll, az előbbi csak nehezen és kis mennyiségben különíthető el. Itt nem volt lehetséges a diketon-vegyületből kristályos p-toluol-sulfonyl-származékot előállítani, a methylezés azonban éppen olyan simán folyt le, mint az aceton-származékoknál. A methyl-aethyl-keton lehasítása a methylezett termékekből híg sósav segítségével történt s a keletkezett anyagok azonosak voltak a megfelelő aceton-származékokból nyert IV és V-tel. Miután e végső termékek mennyisége nem különbözik az aceton-származékokon keresztül nyertektől, megállapítható, hogy a methyl-aethyl-ketonnak aceton helyett való alkalmazása semmi előnnyel nem jár. A mono-methyl-aethylketon-d-glucose-dibenzylmercaptál spec. forgatóképességét kisebbnek

¹ Dolgozat a budapesti kir. magy. Pázmány Péter-tudományegyetem II. sz. vegytani intézetének laboratóriumából. Szerző előadta a kémiai szakosztálynak 1925. április 28-án tartott ülésén.

² Magyar Kémiai Folyóirat 1924. 1—6. füzet.

³ Ber. 56, 2125 (1923).

találtam, mint a megfelelő aceton-származékét (I) s így megerősíthetem O. Svanberg és K. Sjöberg¹ ama megállapítását, hogy az aethylgyökök a keton-gyűrűben a forgatást pozitív értelemben változtatja meg.

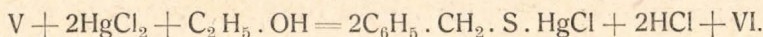


Az ismertetett mercaptal-származékok szerkezetére vonatkozólag azért nem lehetett végérvényes kijelentéseket tenni, mert egy mol. acetonnak egy mol. mercaptallal való összekapcsolása négyféleképpen történhetik, s ezeknek megfelelően trimethyl-származék is négyféle lehetséges. A diketon-mercaptaloknál és származékainál a lehetséges izomerek száma már csak három. E szerkezeti kérdések eldöntése céljából, továbbá ama célból, hogy a substituált mercaptal-származékokból kénmentes, valódi cukorszármazékokhoz juthassak, szükségessé vált oly eljárásnak kidolgozása, amelynek segítségével az előbbieket az utóbbiakká könnyen lebonthatók legyenek. A mercaptan-maradékoknak a nem substituált, egyszerű mercaptalokból való eltávolítására vonatkozólag nemrég ismertettem egy alkalmas eljárást,² amely szerint a lebontás könnyen eszközölhető, ha a mercaptalt abszolút alkoholos oldatban 1, illetve 2 mol. mercurichloriddal melegítjük. A reakció végső terméke egy, az alkohol minéműségétől függő alkohol-glykozid, de a köztermékként fellépő thioglucosid is könnyen izolálható. E módszer alkalmazása, várakozásomnak megfelelően, a substituált mercaptaloknál is célhoz vezetőnek bizonyult. Ha ugyanis egy mol. monomethyl-mercaptalra abszolút alkoholos oldat-

¹ Ber. 56, 1453 (1923).

² Magyar Chemiai Folyóirat 1925, 5—6. füzet.

ban legalább két mol. mercurichloridot hagyunk hatni, akkor a következő egyenlet értelmében a monomethyl-glucosenak aethyl-glykosidja keletkezik:



A glykozidot szükségtelen izolálni, híg sósavval azonnal hidrolizálhatjuk. A keletkezett szintelen szirupnak abszolút alkoholos oldatából azután, az oldószer lassú elpárolgása közben, kiválik az új methyl-glucose apró, kemény prizmák alakjában.

A négy lehetséges, hydrofurán-gyűrűt tartalmazó, izomér monomethyl-glucose közül eddig már három ismeretes. A 2-methyl-glucoset A. Pictet és P. Castan¹ állították elő oly módon, hogy glucosanra natriumaethylátot hagytak hatni. Ez az anyag szintelen szirup, mely a Fehling-féle oldatot redukálja, osazon azonban nem szolgáltat. A 3-methyl-glucoset, melynek úgy az α -, mint a β -formája ismeretes, J. C. Irvine és J. P. Scott² állították elő diaceton-glucoseból. Miután ez utóbbinak szerkezete a legújabb vizsgálatok szerint³ véglegesnek tekinthető, a belőle származó methyl-glucose szerkezete is bizonyítva van. A harmadik methyl-glucoset B. Helferich és J. Becker⁴ a methyl-glucosid triphenyl-methyl-monoaetheréből nyerték és a szirupos anyag nevezett szerzők szerint 6-methyl-glucose, de megjegyzik, hogy bár nem valószínű, de nem teljesen lehetetlen, hogy az anyag 5-methyl-glucose. Úgy az Irvine-, mint a Helferich-féle methyl-glucoseból kristályos osazon nyerhető, ezek természetesen nem azonosak egymással. Az általam előállított methyl-glucose, mely a methyl csoportját — amint azt a később lent következőkben kifejtem — a 4-ik hydroxynál tartalmazza, teljesen más tulajdonságokkal bír, mint ez a három ismert methyl-glucose s a belőle előállított osazon is különbözik a két említettől.

<i>d</i> -glucose	Olvadás-pont	[α] _D		Az osazon olvadás-pontja	[α] _D	
		kezdeti érték	végző érték		kezdeti érték	végző érték
2-Methyl-	szirup	—	—	osazont nem ad	—	—
α -3-Methyl-	160.5—161.0	$\left\{ \begin{array}{l} +107.6^0 \\ \text{(alkoholban)} \\ +24.4^0 \end{array} \right.$	+68.3 ⁰	164—166.0 ⁴	—75.4 ^{0 4} (alkoholban)	—38.6 ^{0 4}
β -3-Methyl-	133.5—135.0		+68.5 ⁰			
4-Methyl- β -	156—157.0	$\left\{ \begin{array}{l} +18.57^0 \\ \text{(vízben)} \\ +32.44^0 \\ \text{(alkoholban)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +61.92^0 \\ +52.58^0 \end{array} \right.$	198.0	—50.33 ⁰ (alkohol-pyridinben)	—34.84 ^{0 4}
6-Methyl-	szirup	+80.0 ⁰ (vízben)	+66.3 ⁰	177.0	—70.3 ⁰ (alkoholban)	—46.9 ⁰

A trimethyl-mercaptalból (IV.) abs. methylalkoholos oldatban két mol. mercurichlorid hatására szirupszerű, kénmentes anyag keletkezik, mely a Fehling-féle oldatot nem redukálja, s amely egy trimethyl-glucose methyl-glykozidjából áll. Sósavval való hidrolízis után szintelen sűrű szirup marad vissza, melynek kristályosítása eddig semmi módon nem sikerült. Vákuumban való teljes

¹ Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 171, 243 (1920).

² Journ. of the chem. Soc. of London, 103, 564 (1913).

³ K. Freudenberg u. A. Doser, Ber. 55, 929 (1922).

⁴ Liebigs Annal. 440, 1 (1924).

beszáradása után az anyag könnyen porítható, de a levegőn állva, rövid idő múlva szétfolyik. Elméletileg négy, egymással izomer, hydrofurán-gyűrűt tartalmazó trimethyl-glucose lehetséges, ezek közül három már ismeretes. A szirupszerű 3, 5, 6-trimethyl-glucoset J. C. Irvine és J. P. Scott¹ 1, 2-aceton-glucoseből állították elő. A 2, 3, 5-trimethyl-glucoset W. N. Haworth és G. C. Leitch² ugyancsak szirupos alakban a heptamethyl-methyl-maltozid hidrolizisekor nyerték. Végül a kristályos 2, 3, 6-trimethyl-glucose W. S. Denham és H. Woodhouse³ szerint a methylezett cellulose hidrolizisekor nyerhető. A 2, 5, 6-trimethyl-glucose úgy látszik eddig még nem ismeretes.

E négy cukor közül csak az első az, amelyben a második OH-csoport szabad s így osazont adhat, amely azonban még nincs előállítva. Az általam előállított trimethyl-glucose, amely az optikai izomer α - és β -formák keveréke, phenylhydrazinnal jól kristályosodó osazont képez. Ez az osazon szolgáltatja a kulcsot, melynek segítségével úgy az új methyl-cukroknak, mint a megfelelő mercaptal-származékoknak szerkezeti kérdése megoldhatóvá vált. Képződése ugyanis csakis abban az esetben lehetséges, ha a trimethyl-glucoseban a második OH-csoport nincs methylezve, azaz ha a megfelelő monoaceton-mercaptalnak szerkezete valóban az, amelynek I képlet felel meg. A négy lehetséges forma közül ugyanis csak ez a 2, 3-aceton-mercaptalból lehetséges olyan trimethyl-glucoset előállítani, mely osazont szolgáltathat s amely cukor ennél fogva methyl-csoportjait csak a 4., 5. és 6-ik szénatomnál viselheti. Ha azonban a glucose-mercaptalnak az első mol. acetonnal való kondenzációja a 2. és 3-ik szénatomnál történik, akkor a második aceton-molekula csak a 4. és 5-ik, vagy pedig az 5. és 6-ik OH-csoportokhoz kapcsolódhat. Az első esetben az általam előállított methyl-glucosenak azonosnak kellene lennie a Helferich-féle 6-methyl-glucose-val. Mivel pedig ez az eset nem áll fenn, ennél fogva csak olyan diaceton-mercaptalból származhat, mely a második esetnek felel meg, tehát a 2, 3, 5, 6-diaceton-mercaptalból (II), amelyben a 4-ik OH-csoport szabadon van. Következésképp az új methyl-glucosenak a 4-ik szénatomnál kell methylezve lennie. Ha azonban a Helferich-féle methyl-glucoseban nem a 6-ik, hanem az 5-ik OH-csoport volna methylezve, ami nem éppen lehetetlen, akkor lehetséges lenne az is, hogy az új methyl-glucose nem a 4-, hanem a 6-methyl-glucose. Azonban permanganáttal szemben tanúsított bomlékonysága, továbbá feltűnő optikai tulajdonságai egyöntetűen mellett szólnak, hogy egyáltalában nem a furoid típushoz tartozik, amely feltevés a 6-methyl-glucose esetében teljesen önkényes lenne s az eddigi tapasztalatokkal szembenállana.

Miután így a methyl-csoportok helye az új, mutarotációt mutató methyl-cukrokban eldöntöttnek tekinthető, hátra volna még annak a második szénatomnak a megjelölése, amely e vegyületek ciklikus fél-acetál formájában az oxigén-hidat hordja. A 4, 5, 6-trimethyl-glucosenál csak két eset lehetséges, t. i. vagy aethylenoxid, vagy propylenoxid kötést kell tartalmaznia. A kér-

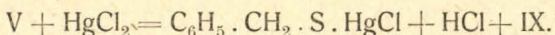
¹ loc. cit.

² Journ. of the chem. Soc. of London, 115, 809 (1919).

³ Journ. of the chem. Soc. of London, 105, 2357 (1914); 111, 244 (1917); továbbá W. N. Haworth and G. C. Leitch, 113, 188 (1918); Irvine and Oldham, 119, 1747 (1921); Irvine and Hirst, 121, 1213 (1922); K. Hess u. W. Weltzien, Liebig's Annal. 442, 46 (1925).

dést el lehetett dönteni azáltal, hogy a vegyület acetonnal kondenzálódott. Ugyanis a keletkezett termék csakis 1, 2-monoaceton 4, 5, 6-trimethyl-d-glucose [1, 3]¹ lehet, vagyis az új trimethyl-glucoset az eddig ismeretlen, 1, 3-oxigénhidat tartalmazó glucose trimethyl-származékának kell tekinteni. Az új methyl-glucose szintén nem tartozhat a furoid típushoz, mivel éppen a 4-ik OH-csoportja van methylezve. Hogy a négy lehetséges nem furoid szerkezetű glucose közül melyiknek a monomethyl-származékával van dolgunk, ez a kérdés nem volt eldönthető, mert ez a methyl-glucose csodálatosképen nem kondenzálódik acetonnal. E viselkedése és az optikai tulajdonsága között egy még ki nem derített ellentmondás áll fenn. Ugyanis a nyers szirupnak alkoholos oldatából kapott kristályos preparátum vizes oldatban gyorsan *növekedő* forgatást mutat ($[\alpha]_D^{15} = +18.57^\circ \rightarrow +61.92^\circ$). Az alkoholos anyalúg bepárlása után nyert szirup állás közben kristályosan megmerevedik s e kristályos maradéknak forgatása a fentivel megegyezik. Ez pedig azt jelenti, hogy a 4-methyl-glucose tisztán a β -formából áll s az α -forma csak oldatban létezhet. Már most ismeretes, hogy a glucosenak éppen a β -formája az, amelyik acetonnal kondenzálódik,² s optikai viselkedése alapján ezt kellene az új methyl-glucosetól is elvárni, ami azonban nem következik be. Anélkül, hogy e kérdést elegendő bizonyítékok hiányában tovább akarnám vitatni, csak egy lehetőségre mutatok rá, t. i. hogy ez a cukor talán olyan nem furoid típusú 4-methyl-glucose α -formájából áll, amelyben feloldáskor az oxigén-híd eltávolítást szenved. A forgatás végső értéke ebben az esetben egy bonyolult egyensúlynak felelne meg, amely pl. egy 1, 3-oxigénhidat tartalmazó és egy 1, 5-oxigénhidat tartalmazó 4-methyl-glucose α - és β -formái között, továbbá a valódi aldehid-forma között állana fenn. Egyelőre azonban 4-methyl- β -d-glucose [1, 5]-nek tekinthetjük, melyben csak a methyl-csoport helye vehető véglegesnek.

A methylezett mercaptaloknak egy mol. mercurichloriddal való lebontása a közbenső termékként fellépő methylezett thioglucosidokhoz vezet. A trimethyl-mercaptalból ily módon egy olajos termék nyerhető, melynek további vizsgálatával nem foglalkoztam. A 4-methyl-mercaptalból azonban egy vízből jól kristályosodó 4-methyl-benzyl-thioglucosid keletkezik, a következő egyenlet értelmében:



Ez a vegyület, amely tudtommal az első részlegesen substituált thio-glykozid, magas forgatóképességéből következően az α -sorozatba tartozik és mutarotációt nem mutat. Miután benne a 4-ik OH-csoport van methylezve, szintén nem sorozható a butylenoxid- vagy 1, 4-típusba. Egyelőre 1, 5-oxigénhidat tartalmazó glucose-származéknak tekinthetjük, amelyben azonban az oxigén-híd második pillérét képező szénatom helyzete bizonytalan.

Nem látszik továbbá érdektelennek megemlíteni, hogy a III. alatti vegyületből, amelyben mind az öt HO-csoport gyökökkel van elfoglalva, a mercaptan-maradékot nem volt lehetséges mercurichloriddal lehasítani.

Az aceton-mercaptalok lebontását, ami az acetonoknak könnyen bekövetkező lehasadása miatt csak speciális kísérleti feltételek mellett sikerül, rövidesen ismertetni fogom.

⁴ A nomenklaturára vonatkozólag I. M. Bergmann, Liebigs Annal. 434, 84 (1923).

¹ E. Fischer u. Ch. Rund, Ber. 49, 88 (1916).

Kísérleti rész.

2, 3-Mono-methylaethylketon-d-glucose-dibenzylmercaptal.

10 g finoman porított d-glucose-dibenzylmercaptalt 150 cm³ methyl-aethyl-ketonban suspendáltam és 10 g vízmentes rézsulfát hozzáadása után rázógéppel 60 óráig ráztam. Ez idő alatt a mercaptal lassan feloldódott. A rézsulfátról leszűrt folyadékból a ketonnak vákuumban való ledesztillálása után sűrű, ragadós szirup maradt vissza, mely kevés változatlan mercaptalnak, továbbá mono- és diketon-mercaptalnak keverékéből áll. Chloroformos oldatából, 0°-on való huzamosabb ideig való állás után kocsonyás csapadék alakjában kiváltott a változatlanul maradt mercaptal. A leszűrt oldatot vákuumban bepároltam, a maradékot forró ligroinban feloldottam és néhány napig 0°-on állni hagytam. Ezen idő alatt a monoketon-származék kis része kristályosan kiváltott, nagyobb része azonban az oldatban maradt. A kiváltott termékét forró benzínből átkristályosítottam. Termelés 0.5 g. Az anyag hosszú, lazán összeálló, fehér tűkben kristályosodik és 90–91°-on olvad, tehát néhány fokkal alacsonyabban, mint a megfelelő aceton-származék.¹ A legtöbb organikus oldószerben már hidegen is oldódik.

0.2171 g anyag adott:

0.2129 g BaSO₄-ot.

A C₂₁H₃₂O₅S₂ (464.40) képletből számított érték:

$$S = 13.81\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$S = 13.59\%$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0.170 \times 22.4978}{1 \times 1.602 \times 0.3640} = -6.56^\circ \text{ (acetylen-tetrachloridban).}^2$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0.9350 \times 14.7993}{1 \times 0.811 \times 0.1451} = -117.58^\circ \text{ (alkoholban).}$$

Érdekes, hogy a forgatás értéke a két oldószerben egymástól nagymértékben eltér, ami azt mutatja, hogy a fizikai állandóra a közeg nagy befolyást gyakorolhat.

A nyers szirup methylezése és a methylezett termék további feldolgozása ugyanúgy történt, ahogy azt az aceton-származékoknál ismertettem. A keletkezett 4, 5, 6-tri- és 4-methyl-mercaptal termelése itt is kielégítő volt. A már közölt adatok kiegészítéseképpen megemlítem, hogy a trimethyl-mercaptalból könnyen nyerhetők egy grammnál nehezebb óriási kristályok, ha az alkoholos oldatot szobahőmérsékleten igen lassan bepárolgatjuk. A kristályok vagy hatszögletes táblákat, vagy hosszú oszlopokat képeznek. Előbbiek a monoklin-prizmás, utóbbiak pedig a rhombos-bipiramisos osztályba tartoznak.

² Olv. p. = 94° (l. a M. Ch. F. 1924. 1–6. füzetében közölt dolgozatomat.)

¹ A megfelelő aceton-származéknál $[\alpha]_D^{15} = -16.44^\circ$, ugyanezen oldószerben (loc. cit.).

4-Methyl- β -D-glucose [1, 5].

8.48 g 4-methyl-D-glucose-dibenzylmercaptant 1.5 liter forró, 96%-os alkoholban oldottam és 20 g mercurichloridnak (kb. 4 mol.) alkoholos oldatával elegyítettem. Miután a reakció ilyen — a mercaptalnak alkoholban való csekély oldékonyága miatt — híg oldatban csak lassan és tökéletlenül folya le, gondoskodni kell arról, hogy az oldószer a reakció előrehaladásával párhuzamosan eltávolíttassék. Ecélből a lombikot, melyet forró vízfürdőbe állítottam, hűtővel kötöttem össze és az alkoholt fokozatosan ledesztilláltam. Hogy a folyadéknak a kiválott $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ összetételű higanysó okozta rendkívül heves lökdösődését elkerüljük, célszerű a lombikba két vékony, a lombik nyakáig felérő fapálcikát helyezni, amely berendezés biztosítja a nyugodt és egyenletes forrást. A desztillálást így is több ízben meg kellett szakítani és az újonnan kiválott higanystól leszűrni. 1—2 óra múlva, midőn az oldat 100—150 cm³-re sűrűsödött be, lehűtöttem és a bepárlást vákuumban folytattam. A végül visszamaradt sűrű szirup a methylezett aethyl-glucosidon kívül csekély mennyiségű mercaptant és thioglucosidot is tartalmazott. Ez utóbbiak eltávolítása céljából a szirupot kevés vízben feloldottam és néhány percig szabad lángon forraltam. A megszárt oldatban ezután már nem volt kéntartalmú cukorszármazék. Az oldatból most a főlöslégben levő mercurichloridot kénhidrogéngázzal leválasztottam, a szűrletet vízzel kb. 200 cm³-re hígítottam s addig adtam hozzá konc. sósavat, míg az oldat 5%-os HCl-t tartalmazott. A glucosid teljes hidrolízise céljából a savanyú folyadékot forró vízfürdőn 7 órán át melegítettem. Ezután az arany-sárga oldatot lehűtöttem és finoman porított ezüstcarbonattal semlegesítettem. A megszárt oldat ilyenkor a cukron kívül még kevés ezüstcarbonatot is tartalmaz, amely szénsavas vízben kissé oldódik, melegítéskor pedig elbomlik és az oldatot sötétre festi. Ezt elkerülendő, az oldatba kénhidrogéngázt vezettem, mikor is az ezüstszulfid nem szűrhető, finoman eloszlott alakban kiválott. A barnafekete oldatot porcellántálban vízfürdőn 20 cm³-re bepároltam, majd kevés csontszén adtam hozzá. Csontszén hatására az ezüstszulfid összecsomósodik és könnyen szűrhetővé válik. A víztiszta oldatot ezután vákuumban bepároltam s a visszamaradt szintelen szirupot kevés abszolút alkoholban oldottam, ismét bepároltam, végül 15—20 cm³-ben való abszolút alkoholos oldatát szobahőmérsékleten állni hagytam. Hosszabb idő múlva az oldatból fehér, kemény kis prizmák alakjában kiválott a 4-methyl-glucose. Termelés 1.4 g. A szűrletből erős lehűtéskor még további 0.3 g váltott ki. Az anyalúgból, teljes bepárlása után, sűrű szirup maradt vissza, mely lassankint kristályosan megmerevedett. Az így nyert 1.1 g anyag azonos az oldatból való kikristályosodás útján nyert anyaggal. Összesen tehát 2.8 g methyl-glucose keletkezett, azaz 73%-a az elméletinek.

0.1935 g (alkoholból kétszer átkristályosított és vákuumban P_2O_5 felett szárított) anyag adott:

0.3066 g CO_2 -ot és 0.1275 g H_2O -t.

A $C_7H_{14}O_6$ (194.11) képletből számított értékek:

$C = 43.27\%$, $H = 7.27\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$C = 43.22\%$, $H = 7.37\%$.

Hajszálcsőben hevítve az anyag 149°-on zsugorodni kezd és 156—157°-on víztiszta folyadékká olvad. Könnyen oldódik hideg vízben és forró alkoholban, nehezen forró acetonban és ecetesterben.

A 4-methyl-glucose frissen készült oldata mutarotációt mutat. 0.2974 g anyag (oldat súlya 11.5896 g, $d_{15}^{15} = 1.007$) 1 dm-es csőben, 15°-on, nátriumfényben a következő értékeket szolgáltatta:

t	α	k	t	α	k	t	α	k
$t_0 = 3$ perc	$\alpha_0 = 0.48^0$	—	15 perc	0.71^0	0.0200	60 perc	1.08^0	0.0191
6	55	0.0205	20	76	0.182	90	25	[0243]
7.5	58	0.202	25	82	0.185	120	36	[0310]
9	61	0.203	30	90	0.208	180	50	[0654]
10.5	63	0.191	40	97	0.185	240	$\alpha_{\infty} = 1.58$	—
13	67	0.189	50	1.02	0.191	600	1.58	—

Tehát $[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.48^0 \times 11.5896}{1 \times 1.007 \times 0.2974} = +18.57^0$ (kezdeti érték vízben, 3 perc múlva) és $[\alpha]_D^{15} = +61.92^0$ (végső érték vízben, 4 óra múlva). További két másik készítmény a következő értékeket mutatta:

$$[\alpha]_D^{15} = +20.01^0 \text{ és } +18.10^0 \rightarrow +61.69^0 \text{ és } +61.80^0.$$

Az alkoholos anyalúg bepárlásakor kapott harmadik frakció specifikus forgatóképessége a következő volt: $[\alpha]_D^{15} = +21.16^0 \rightarrow +61.29^0$.

Rendkívül meglepő és minden analógia nélkül való az a tény, hogy a forgatóképesség változása minden eddigi megfigyeléstől eltérőleg nem mono-, hanem bimolekulás értelemben folyik le. A fenti táblázatban foglalt értékeket ugyanis a bimolekulás reakciókra érvényes egyenletbe

$$k = \frac{1}{t - t_0} \left[\frac{1}{\alpha_{\infty} - \alpha} - \frac{1}{\alpha_{\infty} - \alpha_0} \right] \text{ helyettesítve, a sebességi állandó értéke}$$

a kísérleti hibákon belül jó megegyezést mutat és középértékben $k = 0.0194$ -nek adódik. Ebből pedig az következik, hogy a 4-methyl-glucose vizes oldatban valami olyan változást szenved, amelyben látszólag két molekulája vesz részt. A folyamat reverzibilis, mert a vizes oldat bepárlása után kapott szirup lassankint kristályosan megmerevedik s az így nyert anyag forgatóképességének kezdeti és végső értéke megegyezik a fentiekkel.

A mutarotáció alkoholos oldatban sokkal lassúbb, mint vizes oldatban s az egyensúly csak 53 óra múlva áll be.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.29^0 \times 11.9170}{1 \times 0.815 \times 0.1307} = +32.44^0 \text{ (kezdeti érték alkoholban)}$$

és $[\alpha]_D^{15} = +52.58^0$ (végső érték alkoholban, 52 óra múlva).

A 4-methyl-glucose kénsavval megsavanyított vizes oldata a káliumpermanganát-oldatot hatszor gyorsabban redukálja, mint az ugyanolyan körülmények között készült glucose-oldat.

A 4-methyl-glucose-nak acetonnal való összekapcsolására irányuló kísérletek nem jártak eredménnyel. 0.5 g finoman porított anyagot 15 cm³ abszolút acetonban, mely 8 csepp koncentrált kénsavat tartalmazott, suspendáltam és rázógépen 36 óráig ráztam. Ezen idő alatt csak csekély része oldódott fel, 0.38 g oldatlanul maradt vissza ($[\alpha]_D^{15} = +18.20^0 \rightarrow +61.74^0$). Nátronlúggal való semlegesítés és a további feldolgozás után egy olajos terméket

nyertem, mely a Fehling-féle oldatot erősen redukálta. Erre a további kísérletezést beszüntettem.

Az osazont az ismert módon állítottam elő. Vizes pyridinből való kétszeri kristályosítás után hosszú sárga tűket kaptam, amelyek forró alkoholban és acetonban jól, forró vízben pedig alig oldódnak.

0.1333 g anyag adott: 0.2996 g CO_2 -ot és 0.0764 g H_2O -et. —
0.1228 g anyag adott 16.4 cm³ N-gázt (17° és 751 mm).

A $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ (372.22) képletből számított értékek:

$$\text{C} = 61.25 \%, \quad \text{H} = 6.49 \%, \quad \text{N} = 15.05 \%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 61.30 \%, \quad \text{H} = 6.41 \%, \quad \text{N} = 15.23 \%.$$

Hajszálcsőben való gyors melegítéskor (7'' alatt 1°) az osazon 198°-on bomlik, lassúbb melegítéskor (15'' alatt 1°) már 192—193°-on.

Az anyag pyridin-alkoholos oldatban mutarotációt mutat.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{-0.26^\circ \times 18.3313}{1 \times 0.8447 \times 0.1121} = -50.33^\circ \text{ (kezdeti érték pyridin-alkoholban)}$$

és $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -34.84^\circ$ (végső érték, 19 óra múlva, pyridin-alkoholban).

4, 5, 6-Trimethyl-d-glucose [1, 3].

9.05 g trimethyl-mercaptalt 100 cm³ forró methylalkoholban oldottam és 13.6 g mercurichloridnak (2.5 mol.) forró koncentrált methylalkoholos oldatával elegyítettem. A reakciós elegy feldolgozása és a keletkezett trimethyl-methylglukosid hidrolizise ugyanúgy történt, amint azt az 4-methyl-glucose előállításánál ismertettem. Miután a kristályosításra irányuló kísérletek hiábavalónak bizonyultak, a kapott víziszta, sűrű szirupot először 10 mm-es, majd 0.05 mm-es vákuumban P_2O_5 felett beszáritottam. Az édes ízű termék üvegszerű, amorf tömeget képez, melyet könnyen lehet porítani. Csak beforrasztott csőben tartható el, mert a levegő nedvességének behatására szétfolyik.

0.1766 g anyag adott:

$$0.3167 \text{ g } \text{CO}_2\text{-ot és } 0.1348 \text{ g } \text{H}_2\text{O-et.}$$

A $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ (222.14) képletből számított értékek:

$$\text{C} = 48.62 \%, \quad \text{H} = 8.16 \%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$\text{C} = 48.91 \%, \quad \text{H} = 8.54 \%.$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{+1.025^\circ \times 15.5899}{1 \times 0.817 \times 0.2580} = +75.81^\circ \text{ (alkoholban).}$$

Alkoholos oldatban mutarotáció nem lép fel, ami könnyen megérthető, mert a vegyület az optikai izomer α - és β -forma keverékéből áll, amelyeknek az alkoholos oldatban való beszáradásakor beállott egyensúlya az ismét alkoholban való oldáskor nem szenvedhet változást. Más oldószerben az

egyensúlynak természetesen meg kell változnia. Így pl. vizes oldatban a mutarotáció már jelentkezik.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+1.37^0 \times 18.2570}{1 \times 1.005 \times 0.3773} = +65.94^0 \text{ (kezdeti érték vízben)}$$

és $[\alpha]_D^{15} = +61.13^0$ (végső érték, 3.5 óra múlva, vízben)

Az acetonnal való összekapcsoláshoz itt is 0.5 g anyagot használtam fel, amelyből csak 0.15 g maradt oldhatatlan. A kapott termék a Fehling-féle oldatot nem redukálta s így az csak az 1, 2-monoaceton-4, 5, 6-trimethyl-d-glucose [1, 3] lehet.

Az osazon jó termeléssel állítható elő és hosszú, sárga tűket képez. Az analízishez vizes acetonból, majd vizes pyridinből kristályosított anyagot használtam.

0.1407 g anyag adott:

0.3236 g CO₂-ot és 0.0911 g H₂O-et. — 0.1077 g anyag adott 13.4 cm³ N-gázt (16° és 748 mm).

A C₂₁H₂₈O₄N₄ (400.26) képletből számított értékek:

$$C = 62.96\%, \quad H = 7.05\%, \quad N = 14.00\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 62.72\%, \quad H = 7.34\%, \quad N = 14.21\%.$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0.19^0 \times 14.8566}{1 \times 0.810 \times 0.1068} = -32.63^0 \text{ (kezdeti érték alkoholban)}$$

és $[\alpha]_D^{15} = -15.46^0$ (végső érték, 21 óra múlva, alkoholban).

A vegyület 156—157°-on bomlás nélkül, sötétvörös folyadékká olvad, alkoholban, acetonban és aetherben jól oldódik.

4-Methyl- α -benzyl-thioglucosid [1, 5.]

2.12 g methyl-mercaptalt 300 cm³ forró alkoholban oldottam és 1.36 g mercurichloridnak (1 mol.) alkoholos oldatával elegyítettem. A reakció tökéletesebben folyik le, ha az oldószer fölöslegét az összeöntés után a 4-methyl-glucose előállításánál ismertetett módon eltávolítjuk és a mercaptánnak folytonosan újra képződő higanyosját időnkint leszűrjük. A 40—50 cm³-re besűrített oldatot jég és só keverékében 12 órán át állni hagytam, a kiválat változatlan mercaptalt (0.45 g) leszűrtem, a szűrletet vákuumban bepároltam, a maradékot kevés vízzel forraltam és csontszénrel való kezelés után forrón szűrtem. A szintelen oldatból kihülés után kiválat a thioglucosid vékony, selyemfényű lapokban. Termelés 0.76 g, azaz 69%-a az elméletinek, ha a visszanyert kiindulási anyagot számításba vesszük.

0.1627 g anyag adott:

0.1234 g BaSO₄-ot.

A C₁₄H₂₀O₅S (300.23) képletből számított érték:

$$S = 10.69\%.$$

Kísérletileg talált érték:

$$S = 10.51 \text{ ‰}.$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+2.50^\circ \times 13.0110}{1 \times 0.811 \times 0.1616} = +249.61^\circ \text{ (alkoholban).}$$

Egy másik készítménynél $[\alpha]_D^{15} = +249.15^\circ$ volt. Mutarotáció nem észlelhető.

Az anyag 136 °-on olvad. Hideg alkoholban, forróvízben és ecetesterben jól oldódik. Ez utóbbiból hosszú fehér tűkben válik ki. Forró benzolos oldata lehűléskor átlátszó kocsonyává dermed, mely néhány óra múlva koagulál. A zselatinálódás még nagy hígításkor is bekövetkezik.

Az alkaliföldfémek karbonátjainak kolloid oldatairól.¹

Irta: *Buzágh Aladár.*

Az alkaliföldfémkarbonátok kolloid oldatainak védőkolloidok alkalmazása nélkül való előállítására egyedül C. Neuberger² által kidolgozott eljárás ismeretes. Neuberger leírása szerint, ha alkaliföldfémoxidokat methylalkoholban suspendálunk és ebbe a suspensióba hosszabb időn át száraz széndioxidot vezetünk, az oxid nagy része mint karbonát kolloidálisan feloldódik.

Ezzel az eljárással előállított oldatok tökéletesen kolloidális természetűek, frissen készült állapotban átlátszók, nem túlságosan opaleszkálók, abszolút aetherrel, benzollal, chloroformmal hígíthatók anélkül, hogy bennük koaguláció következne be. Vízrel elegyítve megkocsonyasodnak, állásközben pedig kristályos csapadék válik ki belőlük.

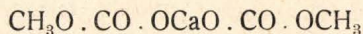
Ha az ilyen módon készült oldatot nedvességtől megvédve bepárolgatjuk, celluloidszerű rideg anyag marad vissza, mely sem vízben, sem methylalkoholban nem oldódik. Ha a szárazmaradékot vízzel kimossuk, a szűrletben methylalkohol mutatható ki. Meghatároztam az ily módon előállított oldatoknak vákuumban való bepárlása által nyert szárazmaradék alkaliföldfém-tartalmát és a szárazmaradékból ásványi savval felszabadítható széndioxid mennyiségét. E meghatározásaim eredményeiből kitűnt, hogy a szárazmaradék összetétele változik az oldat kora szerint. Annyit azonban e tájékoztató meghatározásaimból is megállapíthattam, hogy a szárazmaradék savval felszabadítható széndioxid-tartalma több, mint amennyi volna abban az esetben, ha a szárazmaradékban lévő fém egyszerű karbonát-alakban volna jelen. Minél régebb volt az oldat, annál kevesebb volt a belőle nyert szárazmaradék széndioxidjának ily módon értelmezett többlete.

Meghatároztam néhány frissen készült oldatnak alkaliföldfém- és savval felszabadított széndioxid-tartalmát anélkül, hogy az oldatokat bepárolgattam volna. Egyik ilyen oldat 100 cm³-e 1.2256 g calciumot és 3.0796 g széndioxidot tartalmazott. A calcium meghatározott mennyiségének, ha az mint egyszerű karbonát volna jelen, 1.3480 g széndioxid felelne meg. Ez az érték közel fele a meghatározott értéknek.

¹ A kir. magy. Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. chemiai intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1924. évi november 25-én tartott 200. ülésén.

² C. Neuberger, B. Rewald: Koll. Zeitschr. 2, 321, 354 (1908).

Ugyanennek a frissen készült oldatnak egy részét nedvességtől gondosan megvédvé vákuumban foszforpentoxid és calciumchlorid felett bepárolgattam. A szárazmaradék 21·44% calciumot és 45·98% széndioxidot tartalmazott. Ezek az elemzési adatok a dimethylszénsavascalcium összetételének felelnek meg:



E vegyület calcium- és széndioxidtartalma:

$$\text{Ca} = 21\cdot05\% ; \quad \text{CO}_2 = 46\cdot31\%$$

A kísérletileg meghatározott értékek jól egyeznek a számított értékekkel.

Azonos vizsgálatokkal megállapítottam, hogy báriumoxid, valamint strontiumoxid methylalkoholos suspensiójában széndioxid hatására szintén dimethylszénsavas sók képződnek.

Ha az ismertetett módon készült oldatok bepárlásuk alkalmával nedvességtől nincsenek kellőképen megvédvé, a dimethylszénsavas vegyületek részben vagy teljesen elbomlanak karbonátokra, széndioxidra és methylalkoholra. Ezzel magyarázható az, hogy Ne u b e r g analízis-adatai az egyszerű karbonátok összetételének felelnek meg, melyekből ő tévesen arra következtetett, hogy az ismertetett eljárással készült oldatok az egyszerű karbonátok kolloid oldatai. A dimethylszénsavas alkaliföldfémek e képződése tulajdonképpen analóg azzal a reakcióval, melyet Sz a r v a s y¹ a dimethylszénsavas magnézium szintézisének alkalmazzott.

Minthogy az alkaliföldfémek dimethylkarbonátjai vízzel szemben igen érzékenyek, elbomlásuk alkalmával pedig egyszerű karbonátok képződnek belőlük, önként adódik a kérdés, nem lehetne-e e vegyületek methylalkoholos kolloid oldatait a tiszta alkaliföldfémkarbonátok kolloid oldatainak előállítására felhasználni. Megkíséréltem a kérdéses oldatokat a bennük lévő dimethylszénsavas sóval aequivalens, majd különböző mennyiségű vízzel, vizet tartalmazó oldószerekkel, végül vízgőzzel elbontani, e kísérletek azonban meddők maradtak, mert vagy tökéletlen volt az elbomlás, amikor az oldatok megkocsonyásodtak, vagy ha a folyamat teljesen végbement, a karbonát kristályos vagy amorph állapotban kiváltott s annak csak egy része maradt mint bikarbonát oldatban.

Megkíséréltem ezek után oxidok helyett hidroxidokat alkalmazni. Báriumhidroxid oktahidratját 5%-nyi mennyiségben abszolút methylalkoholban suspendáltam, a szuszpenziót kétfuratú dugóval ellátott lombikba helyeztem. Az egyik furatba visszafolyó hűtőt, a másikba a lombik fenekéig erő gázvezetőcsövet illesztettem. Vízfürdön forrásig hevítettem az alkoholt s közben száraz széndioxidgázt vezettem belé. Kb. 1 óra múlva az oldat megszűrt részlete opaleskáló lett, ekkor a széndioxidgáz bevezetését megszüntettem s még egy félóráig tartó forralás után az oldatot a lombik alján összegyülemllett csapadékról leszűrtem. A szűrlet sárgás színben opaleskált, áteső fényben narancssárga színű volt. Acetonnal, alkohollal, aetherrel és vízzel is elegyíthető volt anélkül, hogy legcsekélyebb kicsapódást is észlelni lehetett volna. Az így nyert oldat 0·5771% báriumot és 0·1807% savval felszabadítható széndioxidot tartalmazott. A bárium talált mennyiségének, ha az egyszerű karbonátalakban van jelen, 0·1848% széndioxid felel meg. Tehát az oldat egyszerű báriumkarbonátot tartalmazott. Ultramikroszkóp

¹ Sz a r v a s y: Berichte d. deutsch. chem. Ges., 30, 806, 1836 (1897).

alatt az oldatban gyorsan mozgó, sárgás fényben ragyogó szemcsék voltak láthatók; az oldat tipikus liophob kolloid oldatnak bizonyult.

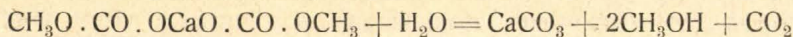
Ezt az oldatot vízzel szemben dializáltam, hosszabb ideig (2—3 hétig) tartó dialízis által az alkohol vízzel cserélhető ki, vagyis ilyen módon a báriumkarbonát hydrosolja állítható elő.

Ugyanilyen eljárással, vagyis hydroxid felhasználásával a strontiumkarbonát methylalkoholos kolloid oldata is előállítható, azonban ennek az oldatnak koncentrációja alig 0.1—0.2%, a calciumkarbonátnak pedig ily módon nyert kolloid oldata ennél is jóval alacsonyabb töménységű.

Ezeknek a methylalkoholos kolloid oldatoknak koncentrációja óvatos bepárlással vagy kataphoretikus úton tetemesen növelhető; vízzel szemben való dialízissal az oldatok vizes oldatokká alakíthatók át, azonban az utóbbi művelet igen hosszú időt vesz igénybe és nem is tökéletes, ezért e vegyületek vizes kolloid oldatainak előállítására más módszert kerestem.

Az alkaliföldfémek karbonátjainak vízben való oldékonysága meglehetősen kicsi, 15—19,000 s. r. vízben oldódnak közönséges hőmérsékleten. Ez az oldékonyság nem oly magas, hogy ezt a kolloid dispersállapot akadályának tekinthetnők, hiszen ezt bizonyítja az a körülmény is, hogy a methylalkoholos sok vizes kolloid oldatokká alakíthatók át. Legfeljebb az a feltevés látszik indokoltnak, hogy ezzel az oldékonysággal számolni kell a kolloid állapot előidézése alkalmával. Ha létrehozható oly reakció, melynek lefolyásakor a kérdéses vegyületek elektrolitmentes közegben, hol oldékonyságuk is valami módon csökkentve van, nagy képződési sebességgel jönnek létre, e reakciónál bizonyára található oly koncentrációviszony, melynél e vegyületek kolloidálisan dispergált állapotban maradnak.

Ily alkalmas reakciónak kínálkozik a dimethylkarbonátok vízzel való elbontása:



E reakciónál ki van elégtve először az a követelmény, hogy a karbonát nagy sebességgel képződjék, mert a dimethylkarbonátok vízzel igen könnyen elbomlanak, másodsor ki van elégtve az a követelmény is, hogy a karbonát oldékonysága csökkentessék; ez utóbbi hatást kifejti egyrészt a felszabaduló methylalkohol, másrészt a felszabaduló széndioxid, ez utóbbi bikarbonát képződésére adhat alkalmat, melynek disszociációja folytán létrejövő alkaliföldfémionok a karbonátnak mint *olyannak* oldékonyságát csökkentik.

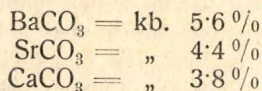
E reakció egy koncentrációintervallumban már vizsgálatom tárgyát képezte. A dimethylszénsavas sóknak methylalkoholos dispersoidállapotukban vízzel való elbontása nem vezetett célhoz. Indokoltnak látszik ama feltevés, hogy a vizsgált oldatok koncentrációja nem volt megfelelő ahhoz, hogy a dimethylkarbonát elbontása folytán létrejövő karbonát kolloidálisan oldatban maradjon. Megkísértem ez oknál fogva a dimethylkarbonátokat közvetlenül, methylalkohol jelenléte nélkül elbontani. Ezek a vegyületek könnyen előállíthatók kristályos állapotban. Amikor az alkaliföldfémoxidok methylalkoholos suspensiójába széndioxidgázt vezetünk, az edény fenekén fehér, kristályos csapadék gyülemlik össze, mely dimethylszénsavas alkaliföldfém-ből áll. Ily módon készült dimethylszénsavas calciumot leszűrtem s anélkül, hogy megszárítottam volna, meghatároztam calciumtartalmát. Analízisem szerint a kísérletemhez használt kristályos anyag 87.3% dimethylszénsavas calciumot tartalmazott. Ily mennyiségű dimethylcalciumcarbonat elbontásához 8.75% víz

szükséges. Számolva azzal az eshetőséggel, hogy a reakció reverzibilis, a víz számított mennyiségének háromszorosát alkalmaztam az elbontáshoz.

Amikor a kristályos csapadéknak 30 g-ját 1 literes lombikban vízzel leöntöttem, az rövidesen elvesztette kristályos jellegét, duzzadni kezdett, magasra emelkedő, a lombik felét betöltő sűrű hab képződött, mely körülbelül 30 perc múlva, nyilván azért, mert a reakció már teljesen lezajlott, összeesett és sűrű péppé tömörült. Ezt a pépet körülbelül tízszeres mennyiségű vízzel öntöttem le, rázogatás közben a pép meglazott s legnagyobb része feloldódott. Az oldatot 24 óra múlva megszűrtem, a szűrlet tejszerű, opalizáló, áteső fényben narancsvörös színű folyadék volt. Ultramikroszkóp alatt vizsgálva az oldatot, liophob kolloid jellegének megfelelően a látmező telve volt gyorsan mozgó, sárgás fényben ragyogó szemcsékkel.

Az oldat 100 cm³-e 1·285 g calciumot és 1·4468 g széndioxidot tartalmazott. A talált calciumnak teoretikusan 1·4132 g széndioxid felel meg. Az oldatot 6 napig dializáltam; dialízis után az oldat 100 cm³-e 1·0624 g calciumot és 1·1634 g széndioxidot tartalmazott (számított CO₂ = 1·1703 g).

Ugyanezzel az eljárással előállítottam a stroncium és báriumkarbonát vizes kolloid oldatát is. Az oldatok maximális koncentrációi, melyeket sikerült elérnem, következők voltak:



Hogy e vegyületek kolloid állapotának létrejötte alkalmával a koncentrációviszonyoknak, helyesebben a kiindulási anyag eredeti eloszlásának, valamint a dispergáló közeg minőségének mennyire fontos szerepe van és ez mennyire befolyásolja a kolloid oldatok minőségét, azok koncentrációját s a dispergált fázis dispersitás fokát, azt a következő kísérletem eredményei szemléltetik. Ismertetett módon előállított dimethylszénsavas báriumból lemértem 6 lombikban 20—20 g-ot, mindegyik mintát 5—5 cm³ vízzel bontottam el, előzőleg azonban a dimethylbáriumcarbonat lemerített mennyiségét különböző mennyiségű methylalkoholban szuszpendáltam. Az elbontáshoz használt 5 cm³ víz hozzáadása után mindegyik mintát lehetőleg egyformán összeráztam s egy óra múlva desztillált vízzel 250—250 cm³-re egészítettem ki mindegyik oldat térfogatát. 48 óra múlva anélkül, hogy megszűrtem volna az oldatokat, meghatároztam bennük a bárium mennyiségét és ultramikroszkópikus szemcse-számlálással a báriumcarbonat dispersitásfokát.

Methylalkohol cm ³	BaCO ₃ %	Disp. fok μμ	Kicentrifugálás után	
			BaCO ₃ %	Disp. fok μμ
—	4·55	87	4·19	37
25	4·84	348	3·27	146
50	3·60	196	2·90	110
100	0·87	44	0·82	53
150	0·35	649	0·04	—
		mikrokristályos		
200	0·12	kristályos	—	—

A mellékelt táblázat 1. oszlopában vannak feltüntetve a methylalkoholnak ama mennyiségei, melyekben a dimethylbariumcarbonat részletei szuszpendálva voltak, a 2. oszlopban az oldatok BaCO_3 tartalma %-ban, a 3. oszlopban a szemcsék átmérője μ -ban van feltüntetve.

A kísérleti eredményekből látható, hogy az oldatok koncentrációja a methylalkohol mennyiségének növelésével csökken, a szilárd fázis disperzitásfoka pedig egy határig növekszik, attól kezdve csökken. Ez a jelenség tulajdonképpen a P. Weimarn által vizsgált kolloid szintéziseknél tapasztalt jelenségekkel analog; a létrejövő szilárd fázis alakja, szemcsék nagysága a dispergáló fázis relatív mennyiségétől függ, ugyanis a hígítás növelésével a disperszfázis disperzitásfoka nőhet egészen a molekuláris dimenzióig, amikor a szilárd fázis szekunder átalakulás folytán mikro-, majd makrokristályos módosulathoz jön létre, vagyis az utóbbi esetben egyszerű kristályosodási folyamat megy végbe. Ez a jelenség tapasztalható az 5. és 6. mintánál, ezek az oldatok nem voltak kolloid oldatok, az 5. minta oldata finom, selymes kristályokat tartalmazott, a 6. mintánál pedig a báriumkarbonát egész tömegében kristályos alakban gyülemlett össze az edény aljára.

Sokkal bonyolultabbak azonban e reakciónál szereplő viszonyok, sem-hogy az itt végbemenő folyamatokról Weimarn-nak különben jól meg-alapozott teoriájával abszolút tiszta képet lehetne alkotni. Bonyolultak e reakciónál a körülmények egyrészt azért, mert a dispergált fázis már eredetileg szilárd fázisból jön létre, hiszen a dimethylcarbonat szuszpendálva és csak részben volt oldva a methylalkoholban, másrészt bonyolulttá teszi a jelenséget az a körülmény is, hogy a szuszpenzoid képződése tulajdonképpen két fázisban folyik le. A tiszta dimethylcarbonat és annak koncentrált methyl-alkoholos szuszpenzióinak elbontásakor először egy kocsonyás, amorf tömeg képződik és ez csak a folyamat második fázisában oldódik fel részben kol-loidálisan. A hígítás növelésével a kocsonyásodás elmarad, de a kolloid állapot megszűnése ezzel nem halad parallel. A 3. és 4. mintánál kocso-nyásodást nem tapasztaltam, a szilárd fázis egy részének individuumai azonban még ultramikroszkópikus dimenzióval bírtak.

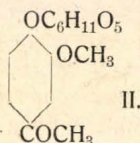
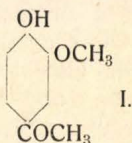
E jelenség, mely más reakciónál is tapasztalható, további vizsgálataim tárgyát képezi.

A táblázat 4. és 5. oszlopában feltüntetett adatok kicentrifugált olda-tokra vonatkoznak. Mindegyik oldatot 5 percig 2000 fordulattal centrifugál-tam s ezután újból meghatároztam az oldatok báriumkarbonáttartalmát és a báriumkarbonát disperzitásfokát. E méréseim adataiból látható, hogy leg-előnyösebb a dimethylcarbonatot közvetlenül, anélkül, hogy methylalkoholban szuszpendálnók, vízzel elbontani, ugyanis az így nyert kolloid oldat koncen-trációja és a karbonát disperzitásfoka is a legnagyobb.

Az androsin szintézise.¹

Irta: *Mauthner Nándor.*

Több évvel ezelőtt Moore² az *Apocynum androsaemifolium* rhizomjából egy új glükosidet különített el, amelyet androsinnak nevezett el. Vizsgálatai alapján e glükosid hidroliziskor acetovanillonra (I.) és d-glükosera bomlik.



Nem régen³ acetovanillonból (I.) és acetobromglükoséból tetraacetylglükoacetovanillont állítottam elő, mely vegyületet barytvízzel hidegen elszappanosítva, a glükoacetovanillon (II.) képződött. Hogy a szintetikus terméket a természetes glükosiddal összehasonlíthassam, a glükosidot az *Apocynum androsaemifolium* magam előállítottam. A két vegyület közvetlen összehasonlításakor tökéletesen azonosnak bizonyult. E szintézissel az androsin szerkezetét mint glükoacetovanillont állapítottam meg.

Kísérleti rész.

A természetes glükosid előállítása céljából az *Apocynum androsaemifolium* L. rhizomjából Moore¹ adatai szerint alkoholos kivonatot készítettem. Vízgőzdesztillációval az illó aetheres olajokat eltávolítottam, majd a phytosterolinek és a keserű anyagok leválasztása után visszamaradó vizes oldatot a glükosidre dolgoztam fel. A glükosidet a további tisztítás céljából vízből kristályosítottam át és a vegyület így a Moore által megadott összetételt mutatta:

0.2214 g 110 C°-on szárított anyag 0.0225 g H₂O-t veszített.

C₁₅H₂₀O₈ 2H₂O képlet alapján a számított érték:

$$\text{H}_2\text{O} = 9.9\%$$

Kísérletileg talált érték:

$$\text{H}_2\text{O} = 10.20\%$$

Ha a glükosidet hosszabb ideig vákuum-ekszikkátorban kénsav felett állni hagyjuk, úgy az vízmentes glükosiddá alakul át:

0.1747 g anyag adott:

0.3512 g CO₂-t és 0.0987 g H₂O-t.

¹ A budapesti Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1925. október 27-én tartott 206. ülésén.

² Journ. chem. Soc. 96, 734 (1909).

³ Math. és Természetud. Értesítő, 39. köt., 117. lap. — Journ. für prakt. Chemie 97, 219 (1918).

A $C_{15}H_{20}O_8$ képlet alapján számított értékek:

$$C = 54.87\%, \quad H = 6.09\%.$$

Kísérletileg talált értékek:

$$C = 54.81\%, \quad H = 6.27\%.$$

Moore a víztartalmú glükosid olvadáspontját $218-220^\circ C$ -on találta. Én a természetes, valamint előző adataim szerint⁴ előállított szintétikus termék olvadáspontját ugyanazon hőmérőn leolvadva, $223-224^\circ C$ -on észleltem. Mikor a két vegyületet összekevertem, az olvadáspont meghatározásakor depressziót nem észleltem. A glükosid tetraacetylszármazéka, melyet ecetsavanhydriddel már Moore is az androsinból előállított, előző adatommal egyezőleg, a szintétikus tetraacetylglükosiddal $156-157^\circ C$ -on olvadt meg. A fenti adatokból következik a mesterséges d-glükoacetovanillonnak azonossága az androsinnal.

⁴ Loc. eit.

Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűségről.¹

Irta: *Brummer Ernő.*

A rádioaktivitás jelenségeinek vizsgálatából tudjuk, hogy az elemek (atomok) önkéntes elbomlást szenvedhetnek. Rutherford és követőinek kísérletei igazolták, hogy mesterségesen is elbonthatók. — Az elektromágneses hullámoknak az anyagra gyakorolt hatásaiból egy törvényszerűség olvasható le, amely az elemek átalakítása szempontjából figyelmet érdemel.

Az elektromágneses hullámok csoportjai a következők:

Elektromos hullámok	∞	—	$1.0 \cdot 10^{-2}$ cm†
Ultravörös fény	$4.0 \cdot 10^{-2}$ cm*	—	$7.7 \cdot 10^{-5}$ cm
Látható fény	$7.7 \cdot 10^{-5}$ cm	—	$3.6 \cdot 10^{-5}$ cm
Ultraibolya fény	$3.6 \cdot 10^{-5}$ cm	—	$144.3 \cdot 10^{-8}$ cm††
Röntgensugarak	$493.0 \cdot 10^{-8}$ cm**	—	$0.057 \cdot 10^{-8}$ cm†††
γ -sugarak	$0.982 \cdot 10^{-8}$ cm***	—	$0.0354 \cdot 10^{-8}$ cm§

* Rubens³; ** E. Hollweck⁵; *** Rutherford és Andrade⁷;
† G. Arkadiewa²; †† R. Millikan⁴; ††† Dessauer és Back⁶;
§ C. D. Ellis.⁸

Főbb hatásaik: elektrodinamikai (v. indukáló), hő-, kémiai, fényelektromos, ionizáló, másodlagos katód-, ill. β -sugárzást vagy másodlagos Röntgen-, ill. γ -sugárzást megindító hatás. Ezek mellett még számos más hatást is ismerünk,⁹ amelyek mind a fentiek valamelyikére vezethetők vissza.

¹ Szerző előadta a Kir. Természettud. Társ. chemia-ásványtani szakosztályának 1925. március 31-iki (203.) ülésén.

² Zeitschr. f. Phys. 24, 153, 1924. — ³ Berl. Ber. 8—27, 1921. — ⁴ M. Siegbahn: Spektr. d. Röntgenstrahlen, 227, 1924. — ⁵ Graetz: Handbuch d. Elektr. und Magn., III., 953, 1923. — ⁶ loc. cit. 960. o. — ⁷ loc. cit. 61. o. (1914). — ⁸ L. Meitner: Zusammenhang zwischen β -u. γ -Strahlen. (Ergebnisse d. ex. Naturw., III., 170, 1924).

⁹ L. pl. H. W. Vogel: Photochemie 14. és köv. lapok. (Berlin, 1906.)

A már felsorolt hatások sem különíthetők el szigorúan. Az egyes hatások az anyag meghatározott részeihez (az ú. n. anyagi rezonátorokhoz vagy oszcillátorokhoz) vannak kötve; ebből a szempontból nézve sokkal áttekinthetőbbek.

Az oszcillátorok egy pozitív és egy negatív töltésű részecskéből állanak. Ezek elektronok, atom-, vagy mol-ionok stb. (pl. CaF^+ és F^-) lehetnek.¹ Egymás által kölcsönösen kötött részecskékhez a szabadsági fokoknak² (Freihatsgrad) megfelelő sajátos (vagy saját) rezgésszámok (Eigenfrequenz) tartoznak. A rezgésszám az egymásra gyakorolt erőnek és az egyes részecskék tömegének függvénye. Lazán kötött vagy nagy tömegű részecske sajátos rezgésszáma kisebb.

Első közelítésre tehát annyit állapíthatunk meg, hogy a nagyobb tömegű részecskék (atom-, vagy mol-ionok stb.) saját rezgései a nagyobb hullámhosszaknak (ultravörös), a kis tömegű elektronokéi pedig a nagyobb rezgésszámoknak (ultraibolya) fognak megfelelni.

* * *

Az elektromos hullámok molekulacsoportokra (Mehrfachmoleküle) fejtenek ki hatást.³ R. Weichmann⁴ a víznél $\lambda = 65\text{—}27$ cm között három hullámhossznál anomális disperziót észlelt. Ezeket a hullámhosszakat tehát a víz absorbeálja. Rubens⁵ szerint ez az abszorpció az asszociált vízmolekulákkal $[(\text{H}_2\text{O})_n]$ függ össze, ugyanis ezek saját rezgései a színképnek ebbe a részébe tartoznak. $\lambda = 2.7\text{—}0.4$ cm között Möbius és Tear is találtak egyes folyadékoknál (alkoholoknál) abszorpció- és reflexió-maximumokat.⁶

Az ultravörös abszorpció vagy a pozitív töltésű molekulának (mol-ionnak) vagy egyes részeinek (anion, kation) tulajdonítható. Első ízben Drude⁷ igazolta számításaival, hogy az ultravörösben fekvő saját frekvenciák ilyen ponderábilis részecskéknek felelnek meg. Ezeknek a saját rezgéseknek a meghatározásakor kitűnt, hogy a nagyobb frekvenciák minden azonos (összetett) iont tartalmazó vegyületnél közel egyenlőek.

Schäfer és Schubert méréseiből tudjuk, hogy pl. minden karbonát, szulfát, klorát stb. közel ugyanazokat a saját rezgéseket mutatja, a vegyület fémes alkotórészétől majdnem egészen függetlenül. Ezeket az anionok ú. n. „belső” rezgéseinek (az anionok alkotórészeitől eredőknek) kell tartanunk, mivel az oldatokban is megtalálhatók. A többiek (a nagyobb hullámhosszaknak megfelelő ú. n. „külső” rezgések, amelyeket pl. maga az egész anion stb. végez) a disszociáció következtében már nem. Ugyanezt NH_4 -sóknál, tehát kationra is sikerült kimutatni.

¹ Kilchling: Optische Elektronen u. Ionen. Phys. Zeitschr. 15, 80, 1914.

² S. Valentiner: Die Grundlagen d. Quantentheorie. Vieweg, 1919.

³ Szabad elektronokat tartalmazó anyagok minden hullámhosszt már vékony rétegben elnyelnek. A hullámok hatására a vezetőkben váltakozó áramok keletkeznek; az elektromos hullámoknál ezek ki is mutathatók. (Elektrodinamikai v. indukáló hatás). Kisebb hullámhosszaknál a szabad elektronok által nagyfrekvenciájú váltakozó-áramok alakjában absorbeált energia — Joule törvényének megfelelően — közvetlenül hővé alakul. Még kisebb hullámhosszak hatására az elektronok ki is szakadhatnak.

⁴ Ann. d. Phys. 66, 501, 1921 és Phys. Zeitschr. 22, 535, 1921.

⁵ Phys. Zeitschr. 22, 535, 1921.

⁶ G. Laski: Ultrarotforschung (Ergebnisse d. ex. Naturw., III., 86, 1924).

⁷ Ann. der Phys. 14, 677, 1904. — L. még Kilchling loc. cit.

Magasabb hőfokon az oszcillátorokat összefűző erők kisebbek (a kötés lazább), ennek megfelelően a sajátos rezgések a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak el.¹

Mindez összhangban van a sugarak hőhatásával. Valamely anyag hőmérsékletének emelkedése részecskéi kinetikai energiájának növekedésével jár. Az elektromos hullámok és az ultravörös sugarak abszorpciója alkalmával ezek a részecskék közvetlenül felveszik a hullámok energiáját.²

Az ultravörösnél kisebb hullámhosszúságú fény emisszióját elektronok végzik. Az abszorpcióban ugyancsak ezek vesznek részt.³ Hogy adott hullámhosszra milyen (az anyagnak mely részében elhelyezkedő) elektron rezonál, az kötöttségi fokától függ. Minél nagyobb erők tartanak kötve valamely elektront, annál nagyobb lesz saját frekvenciája s így annál kisebb hullámhosszúságú rezgésekre fog rezonálni.

A sugarak kémiai hatása a vegyértékelektronokra kifejtett hatásnak tudható be.

Fotokémiai reakcióknál közbeesőleg energiadúsabb termék keletkezik. A folyamatnak ez a tulajdonképeni fényhatásra lejártszódó szakasza. A közbülső termék azután továbbalakul. Hogy miként, az csak a lehetséges esetektől függ. Igen valószínű, legalább az egyszerűbb folyamatoknál, hogy a közbülső termék atomokból vagy ionokból áll. (Pl. HCl keletkezése Cl₂ és H₂-ből.) Legtöbbször azonban mit sem tudunk róla.⁴

A közbülső termék mibenléte a reakcióban résztvevő anyagok reakcióképesebb (aktív) állapotával is magyarázható. A molekula valamelyik elektronja a felvett energiaquantum hatására szomszédos (külső) pályára térül. Ez az állapot energiadúsabb, aktívabb. Az elektron ebben a helyzetben csak rövid ideig (10⁻⁸ mp.-ig) maradhat meg. Ennek elteltével előbbi pályájára esik vissza, miközben a felvett energiát kisugározza. Ilyenkor átalakulás nem történik. Ha azonban az aktív molekula összeütközik egy másik molekulával, úgy reakcióba lép vele. Így akár az ionok (atomok), akár az aktivált molekulák alkotják a közbülső terméket, a fény hatását a vegyértékelektronokra kifejtett működéssel kell magyaráznunk.⁵

¹ G. Laski: loc. cit.

² Krüger (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 453, 1911) az elektrolytes disszociáció és oldódási tenzió okát is a teret betöltő ultravörös sugárzásban látja. Dielektrikumokban (így pl. vízben $d=81$) az ultravörös sugarak sűrűsége jóval nagyobb, mint vákuumban, minthogy a sűrűség a dielektromos állandó 1·5 hatványával arányos. Ilyen közegben tehát megvannak az ultravörös sugarak fokozott hatásának feltételei. — Perrin (Die Atome, 150. o., 1920) még tovább megy, amennyiben akár a láthatatlan, akár a látható sugarak hatását (szintén a disszociálóképesség alapján) minden kémiai reakció fontos előfeltételének tartja.

³ Drude: loc. cit. és Kilchling, loc. cit.

⁴ A kérdést kimerítően ismerteti M. Bodenstein az Ergebnisse der ex. Naturw. I. kötetében. (Photochemie, 210. o., 1922.)

⁵ Nemcsak a fotokémiai, hanem a termikus folyamatok is értelmezhetők fényhatásra keletkezett „aktív” molekulákkal. — N. R. Dhar és B. K. Mukerji (Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 283, 1925) Thurner gázreakciókra levezetett egyenletét (loc. cit.) híg oldatban lefolyó reakciókra alkalmazták. Számításaikból kitűnt, hogy úgy a termikus, mint a fotokémiai folyamatok aktív molekuláinak élettartama egyező nagyságrendű (10⁻⁸, ill. 10⁻⁹ sec.). Ebből arra következtetnek, hogy a kétféle folyamat között elvi különbség nincsen. Míg a fotokémiai folyamatoknál a látható vagy ultraibolya fény végzi a molekulák aktiválását, addig a termikus reakcióknál az ultraveres fény fejt ki hatást. Ez megegyezik Perrin (loc. cit.) kémia-mechanikai megfontolásokból leszűrt nézetével. (Erre vonatkozóan l. még M. Bodenstein, Chemische Kinetik című értekezését az Ergebnisse d. ex. Naturw. I. kötetében.)

A fényelektromos és az ionizáló hatás lényegileg azonosak, amennyiben a primaer jelenség mindkettőnél elektronok kiszakítása.¹ Ezek vákuumban kissebességű katódsugarak alakjában jelentkeznek.² A fényintenzitás csak az elektronok számát befolyásolja. Kisebb hullámhosszúságú sugárzás hatására kiváltott elektronok sebessége (az illető sugárzás elemi quantumának megfelelően) nagyobb.

Egyes anyagok különösen érzékenyek, pl. Rb-ra még sötétvörös fény is hat. Növekvő hullámhosszal a fényérzékeny anyagok (fémek, ötvözetek, pl. amalgámok stb.) száma erősen megfogy.

Gázok ionizálódása szintén elektronok leszakításával magyarázható. (Lénárd-Branly-hatás.³) Egyes folyékony és szilárd (szigetelő) anyagok (pl. Se, egyes foszforok stb.) vezetőképességének megnövekedése ugyancsak fényelektromos hatásra vezethető vissza.⁴ A jelenségek magyarázata legtöbbször igen bonyolult, mivel a hatás a hullámhosszon és az anyag minőségén kívül számos tényezőtől függ.⁵

Az előbbiekkal rokon jelenségek a foszforeszkálás és a fluoreszkálás is. A foszforeszkáló anyagok⁶ fényérzékeny, ú. n. komplex centrumainak nehézfémátomaiból a gerjesztő fény hatására elektronok szakadnak ki⁷ és a nehézfémátommal szomszédos S- (Se)-atomok valamelyikéhez tapadnak. A molekulák hőmozgása folytán lassankint leválnak és eredeti helyükre térnek vissza. Eközben rezgésbe hozzák az ú. n. emissziós elektronokat, amelyek azután a fénykibocsátást végzik. Az ultravörös fény foszforeszkálást kioltó sajátsága ezek alapján hőhatására vezethető vissza.⁸

A fluoreszkálás hasonló folyamaton alapul, amit az is igazol, hogy magasabb hőfokon a foszforeszkáló anyagok fluoreszkálóká válnak és megfordítva.⁹

Amíg kémiai hatásra és foszforok gerjesztésére már a látható fény is képes, addig fényelektromos (ionizáló) hatása főként csak az ultraibolya-sugaraknak van. Az utóbbiak sok esetben erőteljesebb kémiai hatása is éppen fényelektromos (ionizáló) képességükkel hozható összefüggésbe. Kémiai folyamatoknál az elektronok továbbra is valamelyik atomhoz fűződnek. Foszforeszkáló (fluoreszkáló) anyagoknál a leváltott elektronok a S- (Se)-atomokhoz tapadnak; fényelektromos (ionizáló) folyamatoknál már ki is szakadnak. A hullámhossz csökkenésével tehát a kifejtett hatás erőteljesebb. Mindezeknél a folyamatoknál csak a legkülső elektronok szerepelnek, ami

¹ Winkelm ann: Handb. der Phys., IV., 1905., E. v. Schweidler: Photoelektrizität, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 1, 1904 és Graetz, Handb. d. El. u. Magn. III. 1914.

² Lénárd: Ann. d. Phys. 2, 359, 1900, 8, 149, 1902, 12, 449 stb.

³ Graetz: loc. cit.

⁴ Gudden u. Pohl: Phys. Zeitschr. 22, 529, 1921 és Zeitschr. f. Phys. 2, 361, 1920 stb.

⁵ P. Pringsheim: Ergebnisse d. ex. Naturw., I, 335, 1922.

⁶ A foszforeszkáló anyagok ismertetését l. Ullmann, Enzykl. d. techn. Chem., VII., 565, 1914. — L. még: Tomaschek, Ann. d. Phys., 65, 189, 1921. és G. C. Schmidt, u. o., 247. o. — A Se-foszforokról l. W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 38, 870, 1912.

⁷ P. Lénárd és V. Klatt: Ann. d. Phys. 15, 215, 1904 és Pauli, Phys. Zeitschr., 13, 39, 1912.

⁸ G. Berndt: Radioaktive Leuchtfarben, 5, 1920.

⁹ Hallwachs: Lichtelektrizität. (Marx, Handb. der Rad., III., 438, 1916.)

pl. fényelektromos hatásnál a kiszakításhoz szükséges munka (Losreissungsarbeit) kicsinységéből is kitűnik.¹

A Röntgen- és a γ -sugarak már a legbelsőbb elektrongyűrűk elektronjaira fejtenek ki hatást. Erre mutat a sugarak nagy áthatóképesége² és az, hogy abszorpciójuk független a molekula-szerkezettől.³ Az emissziós (Röntgen-) szinképek vonalainak hullámhosszát és az abszorpciós szinképek abszorpciós-éleinek (Absorptionskante) helyét a rendszám szabja meg. A szinképekben periodikus (elemcsoportonként megismétlődő) tulajdonságok nem találhatók, változásuk fokozatos. Keletkezésüknél tehát nem szerepelhetnek a külső (vegyérték) elektronok, hanem csak a belsőbb gyűrűk, az elemek kémiai sajátosságaira befolyással nem bíró elektronjai.

Valamely anyagot érő fehér Röntgenfény részben áthalad, részben elnyelődik. Az elnyelt rész hatására az anyag fölmelegszik és újabb sugarak forrásává válik. Ez a másodlagos sugárzás a) szétszórt Röntgenfényből, b) szétszórt katódsugárzásból, c) jellemző (v. fluoreszkáló) Röntgensugárzásból és d) jellemző katódsugárzásból áll.

A Röntgensugarak szelektív abszorpciója a jellemző sugárzásokkal (a Röntgenszinképekkel) függ össze. Az emissziós Röntgenszinképek keletkezése alkalmával egy belső elektronnak el kell távoznia, hogy azután valamelyik külső elektron lépjen a helyére. Ennek a helyettesítő („Springende“)⁴ elektronnak a belépése alkalmával bocsátja ki az atom a fluoreszkáló sugárzást.⁵ A belső elektront úgy katód-, mint Röntgensugarak egyaránt kiszakíthatják.⁶ Valamilyen anyagot fokozatosan keményedő Röntgensugarakkal besugározva azt találjuk, hogy kisebbedő hullámhosszal a sugarak abszorpciója csökken, addig, amíg a sugárzás az anyag valamely jellemző sugárzásának keménységét el nem éri, ill. a Stokes-féle szabálynak megfelelően, ezt valamivel meg nem haladja. Ez a hullámhossz erősen abszorbeálódik; ennek megfelelően ugyanennél a hullámhossznál megindul a jellemző katódsugárzás⁷ és a fluoreszkáló sugárzás kibocsátása megkezdődik. A primaer sugarak keménységét tovább fokozva, abszorpciójuk ismét csökken.

A Röntgensugarak szelektív abszorpciója tehát belső elektronok kivetésével kapcsolatos. Ezek a legbelsőbb gyűrűkből is származhatnak, ez áll fenn például a K serieinek gerjesztése alkalmával.⁸

¹ A. Sommerfeld: Atombau u. Spektrallinien (43), 39. o., IV. kiad. 1924. L. még Pringsheim, loc. cit. 338. o.

² Riecke: Lb. d. Phys., II., 479., VI. kiad., 1919.

³ W. Kossel: Valenzkräfte u. Röntgenspektren, 88. o. II. kiad., 1924. — Újabban Bergengren a P-módosulatok, Lindh pedig a S és Cl abszorpciós Röntgenszinképeinek a vegyértékkel való változását észlelték. Az eltérések igen kicsinyek, mindössze néhány XE-t ($\text{XE} = 10^{-11} \text{ cm}$) tesznek ki. (L. M. Siegbahn: Spekt. d. Röntgenstrahlen, 137. o., 1924.)

⁴ G. Wentzel: Ann. d. Phys. 66, 437, 1921.

⁵ M. Siegbahn: loc. cit., 143. és köv. l. — A. Sommerfeld: loc. cit., Kap. IV. — L. még: P. Czermák: Die Röntgenstrahlen, Graetz: Handb. d. El. u. Magn., III., 1923.

⁶ M. Siegbahn: Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 18, 240, 1922.

⁷ A szétszórt katódsugarak keletkezése a fényelektromos folyamatokhoz hasonló. A kiszakított elektronok kötöttségi foka kicsiny. Legnagyobb sebességgel ezek a „fényelektromos“ (P közel 0) elektronok távoznak el ($h\nu = \frac{1}{2} m v^2$), míg a belsőbb gyűrűkből kiszakított, jellemző katódsugár-részecskék a nagyobb kötöttségi foknak (P) megfelelően, kisebb kinetikai energiával rendelkeznek ($h\nu = \frac{1}{2} m v^2 + P$). — L. M. Siegbahn, loc. cit., 217.

⁸ Bragg szerint a Röntgen- (és γ -sugarak összes hatásai az általuk kiszaki-

A γ -sugarakra természetesen mindez érvényes. Egyes γ -sugárzás kíséretében átalakuló elemek β -sugárzásának nagyrésze kimutathatóan a γ -sugarak elektronkiváltó hatásából ered.¹

* * *

Az anyag szerkezete és a ható sugárzás hullámhossza között határozott összefüggés mutatkozik. A hullámhossz csökkenésével a sugarak hatásának helye az asszociált molekuláról az egyszerű molekulákra, majd ezek egyes részeire tolódik el. Még nagyobb rezgésszámú elektromágneses hullámok az elektronokra fejtenek ki hatást; csökkenő hullámhosszal a rezonáló elektron mind belsőbb elektrongyűrűből származik. A sugárzás hatásának helye annál közelebb esik az atommaghoz, minél kisebb a hullámhossza.

Az elektromágneses hullámok hatásaiban mutatkozó törvényszerűséget eszerint a következőképen fejezhetjük ki:

Az elektromágneses hullámok hatásának helye csökkenő hullámhosszal az atommag felé tolódik el.

Mondhatjuk azonban azt is, hogy:

Az elektromágneses hullámok növekvő rezgésszámmal mindinkább az anyag erősebben kötött részére hatnak.

A felsorolt hatások ennek mind megfelelnek.

* * *

Az anyag végeredményben egyszerű atommagvakból (H, He² és elektronokból épül fel. Az elektronok kötöttségi foka és általában az egyes részeket összefűző erők körzetenként változnak. A részecskék egyes csoportjai könnyebben távolíthatók el egymástól, mint a többiek, ezek ismét könnyebben, mint mások, stb. Ezáltal jönnek létre azok a különbségek, amelyek alapján pl. az atomok a molekuláktól megkülönböztethetők.³

Az atom — Rutherford⁴ feltevésének megfelelően — kisméretű pozitív atommagból és e körül keringő elektronokból áll. Bohr⁵ szerint az egyes elektrópályák között csak quantumszerű átmenetek lehetségesek. Az atomokat az elektrongyűrűk legszélsőbbjei, a vegyérték-elektronok fűzik molekulákká.⁶ Energiafelvétel alkalmával (abszorpció) az atom valamelyik elektronja külsőbb pályára térül, emisszió alkalmával közeledik az atom-

tott elektronoknak tudható be, mivel ezeket a katód- (β -) sugarak is kifejtik. (W. H. Bragg, *Durchgang der α -, β -, γ - und Röntgenstrahlen durch Materie*, 134, 1913.) L. még E. Rutherford, *Handb. d. Rad.*, II., 248, 1913. — Hogy ionizáló képességük javarészt tényleg a másodlagos katódsugárzásból ered, azt Wilson felvételei igazolják legszemléltetőbben.

¹ L. Meitner: *Der Zusammenhang zw. β - und γ -Strahlen*. (Ergebnisse d. ex. Nat., III., 160, 1924.)

² A He-atommag maga is négy H-atommagból és két elektrontól állónak képzelhető.

³ Az elsőrendű vezetőkben (fémekben) a kötött elektronokon kívül még az ú. n. szabad (v. igen lazán kötött) elektronokat is fel kell tételeznünk, amelyek az áramvezetést végzik. Az, hogy már a legkisebb feszültség-különbség is áramlást indít meg, ezeknek az elektronoknak rendkívüli mozgékonyására utal. Hogy elsőrendű vezetőkben áramlás alkalmával anyagi részek nem mozdulnak el, azt kísérletileg Kinsky mutatta ki. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 14, 406, 1908.)

⁴ *Handb. d. Rad.*, II., 558.

⁵ A. Sommerfeld, loc. cit.

⁶ W. Kossel, loc. cit.

maghoz.¹ A molekulává egyesült és közös súlypontjuk körül rezgő ionok, vagy maguk a molekulák — általában az ultravörös rezonátorok — emissziója és abszorpciója szintén ilyen quantumszerű átmenetekkel kapcsolatos.²

Maguk az atommagvak is összetettek, amint ezt a radioaktivitás jelensége és a Rutherford-féle kísérletek igazolják.³ Nemcsak α -részecskéket és H-atommagvakat, hanem elektronokat is tartalmaznak, ami a radioaktív elemek β -sugárzásából is kitűnik. Az atommagvak elektronjai — épügy, mint az atommagvat környező elektronok — szintén meghatározott pályákhoz vannak kötve; a β -sugarak emissziója a magelektronok quantumszerű átmeneteivel magyarázható.⁴ Az atomok és atommagvak felépítése ezek szerint azonos elvek alapján történik.⁵ Az atommag mindössze sokkal nehezebben bontható meg, mint az anyag többi részei.

Ennyiben nincs akadálya annak, hogy az elektomágneses hullámok hatástörvényének érvényességét magára az atommagra is kiterjesszük. Annál is inkább, mivel a hullámok hatásának áttevődése külső részecskékről önmagukban zárt egységekre, vagy ilyen zárt egységekről azok alkatrészeire a hullámok ezidőszert is ismeretes hatásai között is megtalálható. Ezt figyelhetjük meg pl. az elektromos hullámoknál, amikor a hatás a szabad elektronokról a molekulákra tolódik el, vagy az ultravörös sugaraknál, amikor a molekuláról annak részeire megy át. Hasonlóan van ez a hatásnak az elektronokra való áttevődésével is.

Ezek alapján várható, hogy megfelelően nagy rezgésszámú elektromágneses hullámok hatása az atommagot környező elektronokról az atommagra tevődik át. Igen kis hullámhosszúságú elektromágneses hullámoknak tehát az atommagra is kell tudniok hatást kifejteni, azokból elektronokat vagy pozitív töltésű részecskéket kiszakítani, és így tovább. Ezzel pedig az atom sajátosságainak megváltozása, az illető elem átalakulása kapcsolatos.

Az elektromágneses hullámok hatásai közé tehát még egy, az ezidőszert ismeretlen elembontó-hatás is tartozik.

* * *

Az elemek átalakítására újabban több, részben sikeres kísérlet történt (Ramsay és Cameron, Rutherford és bécsi követői, Miethe és Stammreich,⁶ Gaschler). Bennünket főként Gaschler⁷ kísérletei érdekelnek, akinek Röntgensugarak kedvező hatását az aranykeletkezésre

¹ L. Graetz, Die Atomtheorie in ihrer neuest. Entw. 78, 1921.

² G. Laski, Ultrarotforschung. (Ergebnisse der ex. Nat., III., 97. és köv. I.) — L. még: J. Franck, u. o., II., 106 (1923) és A. Kratzer, u. o., I., 315 (1922).

³ E. Rutherford, Phil. Mag. 37, 537–581, 1919, és Rutherford és Chadwick, u. o., 42, 809, 1922. — L. még: K. Fajans, Die Naturwissenschaften 7, 729, 1919, és Radioaktivität, 82 (1920). W. Lenz, Die Naturw. 8, 181 (1920), valamint a bécsi akadémiai kiadványokat.

⁴ L. Meitner, loc. cit., 175. és 178. oldal.

⁵ Sommerfeld, loc. cit., 217. oldal.

⁶ Stammreich, Die Naturw. 12, 744, 1924. — L. még: A. Miethe, loc. cit., 13, 635, 1925, stb.

⁷ A. Gaschler: Zeitschr. f. angew. Chem. 7, 127, 1925. — Gaschler fel-fogását (többszörös ionizáció) támogatják G. Wentzel (Ann. d. Phys. 66, 437, 1921) a Röntgenszinképek ú. n. szikravalainak keletkezését magyarázó fejtegetései is. A Röntgensugarak szerepe csak akkor lesz tisztázható, ha sikerül eldönteni, hogy a Hg átalakulása atomszétesséssel (Gaschler) vagy elektronfelvétellel (Soddy, Antropoff) kapcsolatos-e?

kimutatnia sikerült. Gaschler felfogása értelmében azonban itt a sugarak ionizáló képessége játszott közre.

Ezideig tehát sem a Ramsay-féle¹ kísérletekben (ahol a γ -sugaraknak is szerep jutott), sem a Miethe-Gaschler-féle kísérletekben nincs támasztékunk a sugarak ilyen hatása mellett.

Közelítő számítások azt mutatják, hogy a hatás $\lambda = 10^{-11}$, ill. 10^{-12} cm nagyságrendű hullámoknál várható.²

¹ E. Rutherford a Handb. d. Rad. II. kötetében összefoglaló áttekintést ad a Ramsay-féle kísérletekről (273. oldal).

² A számításokat csak az előadás után végeztem és még nincsenek egészen befejezve.

A jod diffúziósebessége tiszta oldószerekben és oldószerelegyekben.¹

(Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola kémiai intézetéből.)

Irta: *Gróh Gyula és Kelp Ilona.*

I. E munka első felének elkészítésekor a jodnak tiszta oldószerekben történő diffúziójára nézve mindössze Euler adatait találtuk,² ki meghatározta a jod diffúziós állandóját vízben, benzolban és széndisulfidban. Cikkében további közleményt ígér, melyet azonban nem találtunk meg az irodalomban. Vizes oldatra vonatkozó adatáról nem ír közelebbit, de gyanítani lehet, hogy kaliumjodidos oldatokkal dolgozott. E. Brunner,³ Walden,⁴ Wogau,⁵ továbbá G. Edgar és S. H. Diggs⁶ munkáit említhetjük még, mint amelyek közvetve vagy közvetlenül a jod diffúziójára vonatkoznak.

Dolgozatunknak célja volt megvizsgálni, hogy mutatkozik-e összefüggés a jodoldatok színe és diffúziósebessége között. A priori várni lehetett ugyanis, hogy az ibolyaszínű oldatokban a jod relative gyorsabban diffundál, mint a barna oldatokban, mely utóbbiakban a feltevés szerint a jod solvátálva van. Másszóval azt vártuk, hogy a diffúziósebességállandó (D) és belső surlódás (η) szorzata az ibolyaszínű oldatokban nagyobb, a barnákban pedig kisebb leend. Tekintettel a jod és az alkalmazott oldószerek molekulájának viszonylagos nagyságára, az Einstein-féle elmélet alkalmazhatóságára nem számíthattunk, tehát a jodmolekulákhoz kapcsolódott oldószermolekulák számának szabatos meghatározását nem remélhettük; legfeljebb azt vártuk, hogy a solvatio nagyságára nézve némi tájékozódáshoz jutunk.

II. Kísérleteinkben az Öholm-féle készüléket alkalmaztuk, mely

¹ E munka első fele (a jod diffúziója tiszta oldószerekben) az 1922-23. években készült, mint Kelp Ilona bölcsészdoktori értekezése. A második rész kedvéért, mely a folyó évből származik, Kelp Ilona dolgozatának részletes közlése is mostanra maradt. A benne szereplő adatokat azonban még az 1923. évben referáltuk a *Tables annuelles* számára és ismertettük a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1924. február hó 26-án tartott 196-ik ülésében. Chr. Cruickshank Miller hasonló tárgyú értekezése csak 1925. évben jelent meg. (Proc. Royal. Soc. London, 106, 724.)

² Journ. f. prakt. Chem. 63, 381 (1901).

³ Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 1 (1907).

⁴ Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 77 (1906).

⁵ Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 6, 542 (1908).

⁶ Journ. Am. Chem. Soc. 38, 253 (1916).

annyiban szorult némi módosításra, hogy higanyt — a joddal reagálván — zárófolyadékul nem használhattunk. A diffúziós oszlop alsó felületének víz-szintezését ezért Bicskei nyomán¹ úgy oldottuk meg, hogy a diffúziós csövet alul egyenesen levágva, azt egy csiszolt üvegből készült 5 mm vastag üvegkoronggal zártuk el. A korong közepén konikusan csiszolt furat volt, melybe a csapos lefolyó kapillaris pontosan beleillett úgy, hogy annak felső, simára csiszolt vége a korong felső lapjával esett egybe. A csapos lefolyó kapillarisnak az üvegkorongba való ragasztása, nemkülönben az üvegkorongnak a diffúziós csőhöz való ragasztása lisztfinomságú üvegporból és víz-üvegoldatból készült sűrű péppel történt. A ragasztást minden kísérlet után meg kellett ismételtnünk.

A körülbelül 3 cm belső átmérőjű diffúziós csövekhez 20 cm³-es csapos pipetták tartoztak. A rétegmagasság meghatározását kathetometerrel végeztük. Az eredményeket az I. táblázatban foglaltuk össze (centiméterekben).

I. táblázat.

	1. réteg	2. réteg	3. réteg	4. réteg	Középérték
III. sz. készülék ...	2.528	2.550	2.447	2.527	2.521
IV. „ „ ...	2.538	2.532	2.510	2.560	2.535
V. „ „ ...	3.042	3.094	3.076	3.088	3.075

A kísérleteket pinchhelyiségben végeztük. A hőmérséklet ingadozását az alábbi táblázatokban találjuk.

A csapok megkenése tömény vizes foszforsavoldattal történt. — A diffúziós készülék felső részén levő kis nyílást, mely a levegő ki-, illetve bebocsátására szolgál, a kísérlet alatt kis viaszgömböcskével tartottuk elzárva, hogy a párolgást meggátoljuk. A rétegek lebocsátásánál a párolgás elkerülhetetlen volt, noha egy-egy réteg lebocsátásának időtartama nem volt több 10—15 percnél. Az ezáltal előálló folyadék- és jodvesztéseket a táblázatokban feltüntetve találjuk.

A jodot kalciumoxiddal és KJ-dal összedörzsölve szublimáltuk és a termék tisztaságáról meggyőződést szereztünk. Minden kísérlethez frissen készítettük az oldatokat. A jodkoncentráció meghatározása $n/2$, $n/10$, illetve $n/100$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal való titrálással történt.

A benzolt — melyet thiophenmentesnek találtunk — CaCl_2 -ről ledesztilláltuk. Fajsúlya $^{20}_{40}$ -on 0.8783 volt. Az aethylalkohol vízmentesítését és tisztítását Winkler Lajos szerint² végeztük. A termék fajsúlyát $^{15}_{40}$ -on 0.79373 -nak találtuk. A széndisulfidot CaO -ról desztilláltuk (hosszabb ideig tartó összerázás után), majd külön-külön KMnO_4 -porral, fémes higannyal, illetve HgCl_2 -al ráztuk és desztilláltuk. Forráspont 45.5° . A chloroformot három ízben frakcionáltuk s a 60.8 — 61.3° közti részletet használtuk fel. Az aethert KOH -ról, majd fémes natriumról desztilláltuk.

III. A közvetlenül kapott kísérleti adatokat a II—VI. táblázatban találjuk. Hogy ezek összehasonlíthatók legyenek, azok mindegyikét 10°C -ra számítottuk át a

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

formula segítségével. A belső-súrlódás-értékeket Landolt-Börnstein táblázatainak 4-ik kiadásából vettük.

¹ Buchböck G.: Phys. chemiai mérőműszerek, 138. oldal.

² Ber. der Deutsch. chem. Ges. 38, 3612 (1905).

Készülék száma	Közepes hő- mérséklet	Legnagyobb eltérés a közepes hőmér- selektől	Jód-konzentráció a kísérlet meg- indításakor a leg- alsó rétegben (Mol/Liter)	A kísérlet idő- tartama (nap)	Jód eloszlása (összeg = 10,000)	Diffúziós állandó (cm ² /nap)	Jódvesztesség %	Folyadékveszte- ség cm ³
II. táblázat. Kísérletek aethylalkoholos közegben.								
III.	8·7°	+0·4° -0·2°	0·50	4·984 5·001 5·021 5·021	5814 3135 910 141 közép é.	0·748 0·720 0·752 0·743 0·741	1·68	0
IV.	8·7°	+0·4° -0·2°	0·50	5·903 5·921 5·938 5·938	5604 3201 1060 135 közép é.	0·718 0·754 0·749 (0·625) 0·740	2·16	0
III.	7·55°	± 0·15°	0·25	4·948 4·962 4·977 4·977	5852 3108 895 145 közép é.	0·745 (0·692) 0·755 0·765 0·755	0·87	0·1
V.	18·65°	+0·10° -0·05°	0·25	5·822 5·830 5·840 5·840	5792 3147 907 154 közép é.	0·968 0·948 0·962 0·986 0·966	0	0·3
IV.	7·3°	± 0·3°	0·10	5·981 5·997 6·013 6·013	5463 3211 1081 245 közép é.	0·767 0·779 0·755 0·788 0·770	1·14	0·4
III.	7·6°	+0·4° -0·2°	0·10	6·958 6·971 6·982 6·982	5183 3211 1241 365 közép é.	0·761 (0·662) 0·753 0·789 0·768	2·94	0
III. táblázat. Kísérletek benzolos közegben.								
IV.	6·1°	+0·2° -0·1°	0·25	2·867 2·881 2·892 2·892	5913 3100 848 139 közép é.	1·243 (1·173) 1·239 1·297 1·260	0·31	0·15

Készülék száma	Közepes hő- mérséklet	Legnagyobb eltérés a közepes hőmér- séklettől	Jód-koncentráció a kísérlet meg- indításakor a leg- alsó rétegben (Mol/Liter)	A kísérlet idő- tartama (nap)	Jód eloszlása (összeg = 10,000)	Diffúziós állandó (cm ² /nap)	Jódvesztés ^o /o	Folyadékveszté- ség cm ³
III. táblázat folytatása.								
III.	6·8°	± 0·3°	0·25	2·718 2·731 2·742 2·742	5952 3090 831 127 közép é.	1·269 (1·200) 1·270 1·312 1·284	0·26	0·5
V.	6·2°	+ 0·2° - 0·1°	0·10	3·944 3·958 3·970 3·970	6034 3068 780 118 közép é.	1·244 (1·186) 1·240 1·323 1·269	0	0·2
IV.	6·7°	± 0·4°	0·10	3·926 3·941 3·952 3·952	5300 3208 1175 317 közép é.	1·280 (1·169) 1·259 1·324 1·288	0·26	0·3
V.	19·25°	± 0·15°	0·05	4·978 4·987 4·995 4·995	5108 3208 1277 407 közép é.	1·655 — 1·629 1·746 1·676	0·84	0·6
IV.	19·25°	+ 0·15° - 0·10°	0·05	3·926 3·933 3·940 3·940	4866 3180 1422 532 közép é.	1·627 (2·046) 1·620 1·709 1·652	0·40	0·6
IV. táblázat. Kísérletek chloroformos közegben.								
III.	10·0°	+ 0·3° - 0·2°	0·10	3·945 3·955 3·971 3·971	4826 3214 1428 532 közép é.	1·565 (1·683) 1·528 1·601 1·565	0·36	0
IV.	12·4°	± 0·4°	0·10	3·916 3·929 3·941 3·941	4823 3202 1428 547 közép é.	1·672 (1·875) 1·630 1·738 1·680	0·58	0·15

Készülék száma	Közepes hő- mérséklet	Legnagyobb eltérés a közepes hőmér- séklettől	Jód-koncentráció a kísérlet meg- indításakor a leg- alsó rétegben (Mol/Liter)	A kísérlet idő- tartama (nap)	Jód eloszlása (összeg = 10,000)	Diffúziós állandó (cm ² /nap)	Jódvesztesség %	Folyadékveszte- ség cm ³
IV. táblázat folytatása.								
IV.	10·0°	± 0·2°	0·05	2·919 2·929 2·940 2·940	5371 3183 1135 311 közép é.	1·650 (1·425) 1·626 1·766 1·681	0·68	0·1
IV.	10·8°	+ 0·3° - 0·2°	0·05	2·964 2·977 2·989 2·989	5347 3188 1145 320 közép é.	1·650 (1·426) 1·615 1·757 1·674	0·44	0·05
V. táblázat. Kísérletek széndisulfidos közegben.								
III.	7·4°	± 0·2°	0·25	1·891 1·898 1·905 1·905	5498 3195 1071 236 közép é.	2·356 (2·280) 2·334 2·396 2·362	0	0·15
V.	7·8°	+ 0·15° - 0·05°	0·25	3·085 3·091 3·099 3·099	5360 3202 1155 283 közép é.	2·323 (2·141) 2·323 2·373 2·340	0·12	0·3
IV.	7·4°	± 0·2°	0·10	1·894 1·902 1·910 1·910	5516 3174 1074 326 közép é.	2·356 (2·121) 2·360 2·416 2·376	0	0·2
IV.	7·8°	+ 0·15° - 0·05°	0·10	2·013 2·020 2·028 2·028	5399 3201 1124 276 közép é.	2·360 (2·209) 2·331 2·426 2·372	0·96	0·4
III.	7·8°	+ 0·15° - 0·05°	0·05	2·013 2·022 2·031 2·031	5351 3201 1159 289 közép é.	2·384 (2·183) 2·398 2·449 2·410	1·33	0·2

Készülék száma	Közepes hő-mérés	Legnagyobb eltérés a közepes hőmérséklettől	Jód-koncentráció a kísérlet megindításakor a legalsó rétegben (Mol/Lit.)	A kísérlet időtartama (nap)	Jód eloszlása (összeg = 10,000)	Diffúziós állandó (cm ² /nap)	Jódvesztés %	Folyadékvesztés cm ³
V. táblázat folytatása.								
V.	10·0°	± 0·2°	0·05	2·917 2·926 2·934 2·934	5353 3205 1152 290	2·467 (2·292) 2·446 2·534	0·36	0·25
					közép é.	2·482		
VI. táblázat. Kísérletek aetheres közegben.								
III.	7·0°	± 0·1°	0·50	2·946 2·952 2·966 2·966	4797 3133 1447 623	2·230 — 2·185 2·447	3·4	1·0
					közép é.	2·287		
IV.	7·0°	± 0·1°	0·25	1·958 1·969 1·983 1·983	5465 3132 1114 289	2·341 (1·837) 2·361 2·536	2·35	1·0
					közép é.	2·413		
IV.	5·45°	+ 0·2° — 0·1°	0·25	2·971 2·980 2·988 2·988	4855 3117 1433 595	2·164 — 2·161 2·397	4·08	1·0
					közép é.	2·240		
V.	7·0°	± 0·1°	0·10	2·942 2·954 2·974 2·974	5334 3160 1177 329	2·472 (1·931) 2·475 2·637	2·13	1·0
					közép é.	2·528		
V.	5·45°	+ 0·2° — 0·1°	0·10	2·971 2·978 2·986 2·986	5509 3140 1074 278	2·225 (1·827) 2·229 2·440	0·90	1·0
					közép é.	2·300		

Az így kapott — tehát 10 C⁰-ra átszámított adatokat a VII. táblázatban látjuk. Ugyane táblázat utolsó rovatában találjuk a végtelen hígításra vonatkozó, grafikus extrapoláció útján meghatározott diffúziós állandókat (D_{∞10}). Összehasonlításként felvettük e táblázatba Euler és Chr. Cruickshank Miller 10 C⁰-ra átszámított adatait is. Előbbiek *E*, utóbbiak *M* betűvel

vannak a táblázatban jelölve. Mint látható, ezek a mieinkkel kielégítően egyeznek.

VII. táblázat.

Oldószer	A jod koncentrációja (Mol/Liter)				$D_{\infty 10}$
	0.50	0.25	0.10	0.05	
Benzol	— — —	1.376 1.371 k. é. 1.373	1.384 1.378 k. é. 1.381 E 1.360	1.402 1.382 k. é. 1.392 M 1.400	1.411
Aethylalkohol ...	0.766 0.765 k. é. 0.766	0.804 0.794 k. é. 0.799	0.820 0.816 k. é. 0.818	— — —	0.831
Szendisulfid ...	— — —	2.436 2.400 k. é. 2.418	2.451 2.433 k. é. 2.442 E 2.390	2.472 2.482 2.477 M 2.404	2.517
Chloroform	— — —	— — —	1.565 1.627 k. é. 1.596	1.681 1.657 k. é. 1.669 M 1.597	1.736
Aether	2.320 — —	2.513 2.380 k. é. 2.456	2.632 2.444 k. é. 2.538	— — —	2.595

A VII. táblázat $D_{\infty 10}$ értékeit átvittük a VIII. táblázat első rovatába (D_{∞}); a második rovat az illető oldószereknek 10 C°-ra vonatkozó belső surlódását (η), a harmadik az utóbbi két adat szorzatát ($D_{\infty} \eta$), a negyedik pedig a jodnak a Herzog-féle egyenlet

$$M = \frac{R^3}{162 \pi^2 N^2} \left(\frac{T}{\eta D} \right)^3 \frac{1}{v}$$

alapján számított molekulaszúlyát (M) tartalmazza. E számításnál R értékét $8.31 \cdot 10^7$ -nek, N értékét $6.06 \cdot 10^{23}$ -nak, a jod fajsúlyát pedig 4.949-nek vettük.

VIII. táblázat.

Oldószer	D_{∞}	η	$D_{\infty} \eta$	M
Aethylalkohol ...	0.831	0.014510	0.0120	40.3
Benzol	1.411	0.007631	0.0108	56.7
Chloroform	1.736	0.006326	0.0110	53.4
Szendisulfid	2.517	0.004048	0.0102	66.8
Aether	2.595	0.002681	0.0070	210.0

Látnivaló e táblázatból, hogy a $D_{\infty\eta}$ szorzatok csupán a benzolos, chloroformos és széndisulfidos, vagyis az ibolya-vörös színű oldatoknál tekinthetők állandónak. A tipikus barna alkoholos és aetheres oldatoknál jelentékenyen eltérő adatokkal találkozunk. Amíg azonban az aetheres oldatnál olyan irányú az eltérés, mint aminőt a solvatiációs feltevés alapján eleve vártunk, addig az alkoholos közegnél várakozásainkat még kvalitatív értelemben sem fedi a kísérleti eredmény. E jelenség okára nézve nehéz volna kielégítő magyarázatot adni, amint hogy ez Miller-nek sem sikerült, noha ő tizenhatféle közegben mérte a jod diffúziósebességét. Bizonyos annyi, hogy a közegnek oly sajátosságai is befolyásolják a diffúziósebességet, melyeket eddigelé számításba venni nem tudunk.

Diffúziós kísérletek oldószerkelegyekben.

Hogy a jodnak barna oldatokban történő solvatiációjára nézve a fentiek ellenére is legalább kvalitatív értelemben bizonyítékot szolgáltatassunk, oldószerkelegyekben végeztünk kísérleteket. És pedig oly módon, hogy széndisulfidos és chloroformos, tehát lilaszínű jodoldatokhoz annyi aethert, illetve alkoholt adtunk, mint amennyi a jodoldat színét barnára változtatta. Miután az ehhez szükséges aether, illetve alkohol mennyisége aránylag nem volt nagy (maximálisan 2 mol/liter]), feltételezhető volt, hogy ez az aether-, illetve alkoholmennyiség nem változtatja meg lényegesen az eredeti oldószer karakterét s így egymással inkább összehasonlítható adatokhoz jutunk.

Hogy ezt az összehasonlítást külső körülmények (rázkództatás, hőmérsékletingadozás) meg ne zavarhassák, illetve hogy ezeket a hatásokat mentül inkább kiküszöbölhessük, *egyidejűleg*, tehát mindenben azonos körülmények közt mindig parallel kísérleteket végeztünk; és pedig egyrészt az oldószerkelegyen történő diffúziót, másrészt *egyidejűleg* az illető tiszta oldószerben (CS_2 , vagy CHCl_3) végbemenő diffúziót vizsgáltuk.

A kísérlet kivitele úgy történt, hogy mindenekelőtt készítettünk 200 cm³ oldószerkelegyet. Evvel a kevert oldószerrel 50 cm³-es mérőlombikban 0.1 molos jodoldatot készítettünk s az előbbi oldószerkeleg alá rétegeztük az utóbbi jodoldatot. Ugyanekkor tiszta oldószerben is állítottunk fel diffúziós kísérletet.

Külön kísérletekben meghatároztuk — Ostwald-féle viscosimeterrel — az oldószerkelegyeknek az illető tiszta oldószerre vonatkoztatott belső surlódását. E meghatározásokat (és a vele kapcsolatos sűrűségméréseket) ugyanazon hőmérsékletnél végeztük, mint amelyeknél a diffúziós kísérletek történtek.

Kísérleteink eredményeit a IX. táblázat tartalmazza.

Az eredmény az, hogy a jodoldatot barnító anyagok, azaz az aether és az alkohol (egy esettől eltekintve) lassították a jod diffúzióját. Táblázatunk utolsó oszlopából azonban azt is megállapíthatjuk, hogy ez a diffúziósebségscsökkenő hatás vajmi csekély, alig esik kívül a kísérleti hibák határain. Nem hallgatható el ezenfelül, hogy az alkoholtartalmú kezegeknél mindenkor nagyobb volt a jodvesztés, mint a tiszta oldószerkeknél. Ez nem párolgási veszteség volt; külön kísérletekben megállapítottuk, hogy míg a tiszta alkoholos, széndisulfidos és chloroformos jodoldatok titere 3—5 nap alatt practice állandónak tekinthető, addig az alkoholtartalmú széndisulfidos és chloroformos jodoldatok titere ugyanezen idő alatt észrevehetően csökken, mely csökkenés a használt anyagok ismételt tisztítása útján sem szüntethető meg. Aetheres oldatoknál nem mutatkoztak ilyen titerváltozások. Ha

IX. táblázat.

Diffúziós közeg	Közepes hő- mérséklet	Diffúziós állandó D	Közeg belső sűrűdése a tisztá oldó- szerére vonat- koztatva	$D\eta$	Megjegyzés
0.5 mol aethert tartalmazó CS_2 ...	11.45°	2.410	0.987	2.378	Egyidejűleg
0.5 " " " " " " ...		2.453	0.987	2.421	
Tiszta CS_2 ...		2.452	1.000	2.452	
1.0 mol aethert tartalmazó CS_2 ...	11.45°	2.446	0.961	2.351	Egyidejűleg
1.0 " " " " " " ...		2.363	0.961	2.271	
Tiszta CS_2 ...		2.449	1.000	2.449	
2 mol alkoholt tartalmazó CS_2 ...	15.9°	2.366	1.078	2.551	Egyidejűleg
Tiszta CS_2 ...		2.512	1.000	2.512	
2 mol alkoholt tartalmazó CHCl_3 ...	18.0°	1.565	1.046	1.640	Egyidejűleg
2 " " " " " " ...		1.469	1.046	1.537	
Tiszta CHCl_3 ...		1.791	1.000	1.791	
2 mol alkoholt tartalmazó CHCl_3 ...	18.0°	1.544	1.046	1.615	Egyidejűleg
Tiszta CHCl_3 ...		1.783	1.000	1.783	

ettől a zavaró hatástól, mely az alkoholtartalmú közegeknél befolyást gyakorolhatott a kapott diffúziós állandók nagyságára, el is tekintünk, mégsem lehet a solvatatio nagyságára nézve a fenti számokból tájékozódást nyerni. Nemcsak azért, mivel az eltérések igen csekélyek, hanem azért sem, mivel az alkalmazott oldószerkegyekben a jodnak nyilván nem az egész mennyisége solvatálódott, hanem annak csak egy törtrésze, miért is a diffúzióban jórészt a nem solvatált, tehát gyorsabban diffundálódó jodmolekulák vettek részt.

A jod solvatatiójának közelebbi tanulmányozására spektrálfotométeres és reakciósebesség-méréseink vannak folyamatban.

A metadioxyfahéjsav szintézise.¹

Irta: Mauthner Nándor.

A fahéjsavnak dioxy- és trioxyszármazékai, valamint ezeknek alkyl-aetherjei (sinapinsav, kávéssav, ferulasav) a különböző növényi anyagok hidrolizisekor fontos szereppel bírnak. A fentebbi csoporthoz tartozó vegyületek szintézisére vonatkozó előző vizsgálataim² folytatásaképen újabban a metadioxyfahéjsav szintézisét kíséreltem meg. E vegyület szintézise lehetőnek

¹ A Pázmány Péter tud.-egyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1925. október 27-én tartott 206. ülésén.

² Mauthner: Ber. 41, 2530 (1908); Annalen der Chemie 395, 273; Journ. für prakt. Chemie 165, 132.

látszott a metadioxybenzaldehydnek¹ egynéhány év előtt általam eszközölt szintézise révén. Elsőizben a Perkin-féle reakcióval metadioxybenzaldehydből kiindulva kíséreltem meg e vegyület szintézisét. Így a reakció nem volt megvalósítható, mert e szintézisnél használatos magasabb hőmérsékleten az oxyaldehd teljesen szétbomlott. A metadioxyfahéjsavat célszerűen lehet előállítani a Knoevenagel-féle² reakció útján. Ha metadioxybenzaldehydet piperidin jelenlétében malonsavval kondenzálunk, a dioxybenzalmalonsavból a széndioxyd elemeinek kiválása közben közvetlenül metadioxyfahéjsav keletkezik. A metadimethoxyfahéjsav szintézisére célszerűen szintén az általam régebben előállított³ metadimethoxybenzaldehydből indulunk ki és e vegyületből a Knoevenagel-féle szintézisnél a metadioxyfahéjsav dimethylaetherjét nyerjük.

E kísérletekkel kapcsolatban a metadimethoxyphenylecetsav szintézisével is foglalkoztam. A szintézist eljárásom szerint⁴ végeztem a metadimethoxyphenylpyroszölósavnak oxidációja útján, mely termék a metadimethoxybenzaldehydnek hyppursavval való kondenzálása után előálló azlacton hydrolizisekor képződik. Végül még további szintézisek céljaira az 1,3 dimethylpyrogallol chloralhydrattal való kondenzálásával⁵ is foglalkoztam, mely reakciónál 2-oxy 1—3 dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol képződött.

Kísérleti rész.

3, 5-Dioxyfahéjsav.

3·6 g metadioxybenzaldehydet és 2·5 g malonsavat 60 cm³ alkoholban oldottam, 2 g piperidint adtam hozzá és a forrásban levő vízfürdőn az alkoholt ledestilláltam. Félórai hevítés után a szénsavfejlődés teljesen megszűnt. A reakció-terméket melegítés közben 40 cm³ vízben oldottam és 15 cm³ hígított kénsavval megsavanyítva éjjelen át állni hagytam. Eközben kivált a dioxyfahéjsav, melyet leszűrtem, vízzel kimostam és meleg vízből átkristályosítottam. Színtelen tűk 245—246 C⁰-on olvadnak.

0·1511 g anyag adott:

0·3323 g CO₂-t és 0·0625 g H₂O-t.

A C₉H₈O₄ képlet alapján a számított értékek:

C = 60·00%, H = 4·44%.

Kísérletileg talált értékek:

C = 59·97%, H = 4·59%.

A metadioxyfahéjsav könnyen oldódik alkoholban és majdnem oldhatatlan benzolban.

3, 5-Dimethoxyfahéjsav.

A fentebbi vegyület előállítására 3·6 g metadimethoxybenzaldehydet, 2·5 g malonsavat 60 cm³ alkoholban oldottam és 2 g piperidinnel ³/₄ óra

¹ Journ. für prakt. Chemie [2] 100, 176 (1919).

² Ber. 31, 2598 (1898).

³ Journ. für prakt. Chemie 101, 93 (1920).

⁴ Annalen der Chemie 370, 369 (1910).

⁵ Pauly u. Schanz Ber. 56, 979 (1923).

hosszat melegítettem vízfürdön. Az alkohol elpárolgása után visszamaradó terméket kevés meleg vízben feloldtam és híg kénsavval megsavanyítottam. Az oldat lehülése után kiváltott savat meleg vízből átkristályosítottam és csontszénrel szintelenítettem.

0.2159 g anyag adott:

0.5000 g CO_2 -t és 0.1140 g H_2O -t.

A $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 63.46\%$, $\text{H} = 5.77\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 63.13\%$, $\text{H} = 5.86\%$.

A sav szintelen tűkben válik ki és $175-176^\circ\text{C}$ -on olvad. A meta-dimethoxyfahéjsav könnyen oldódik alkoholban és benzolban. A vegyület nehezen oldódik hideg vízben, de melegben könnyen.

3,5-Dimethoxyphenylecetsav.

A kiindulási anyag gyanánt szükséges azlactont a következő módon állítottam elő: 5 g metadimethoxybenzaldehydet, 7 g hyppursavat, 2.5 g vízmentes natriumacetatot és 12 cm^3 ecetsavanhydridet egy óra hosszat vízfürdön hevítettem. Lehülés után a lombik tartalma sárga kristálytömeggé szilárdult meg. A reakcióterméket hideg alkoholal elegyítve leszűrtem és előbb hideg alkoholal, majd vízzel jól kimostam. A vegyületet további tisztítás végett meleg alkoholból átkristályosítottam. Sárga színű tűkben válik ki, amelyek $156-157^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

0.1348 g anyag adott:

0.3451 g CO_2 -t és 0.0606 g H_2O -t.

0.2049 g anyag adott:

8.5 cm^3 nitrogént (736 mm, 21°C).

A $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 69.9\%$, $\text{H} = 4.8\%$, $\text{N} = 4.5\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 69.81\%$, $\text{H} = 4.98\%$, $\text{N} = 4.60\%$.

Az azlacton könnyen oldódik meleg alkoholban és benzolban.

Az azlacton hidrolizálására a vegyület 5 g-ját 50 cm^3 10%-os natronlúggal öt óra hosszat visszafolyóhűtővel hevítettem. A reakcióelegyet ezután jeges vízzel jól lehűtve, 25 cm^3 10%-os hydrogensuperoxydoldattal elegyítettem és éjjelen át állni hagytam. A folyadékot híg kénsavval megsavanyítva, a benzoésav eltávolítása végett, két óra hosszat vízgőzzel desztilláltam. A lombik tartalmát még melegen szűrtem és az oldat lehülésekor a sav hosszú tűkben kiváltott. A vegyület további tisztítása céljából meleg vízből átkristályosítottam és csontszénrel szintelenítettem. A vegyület szintelen tűkben kristályosodik és $99-100^\circ\text{C}$ -on olvad.

0.2049 anyag adott:

0.4586 g CO_2 -t és 0.1148 g H_2O -t.

A $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 61.22\%$, $\text{H} = 6.12\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 61.04\%$, $\text{H} = 6.22\%$.

A metadimethoxyphenylecetsav könnyen oldódik benzolban és meleg vízben.

2-Oxy 1-3-dimethoxyphenyltrichlormethylcarbinol.

24.6 g 1,3-dimethylpyrogallolt óvatosan összeolvasztottam 26.5 g chloralhydrattal és 1 g porított kaliumcarbonatot adtam hozzá. A reakcióelegyet többször megkeverve, két hónapig állani hagytam. Szűrés után előbb hideg ligroinnal, majd vízzel kimostam a terméket. A vegyület további tisztítása meleg vízből való átkristályosítással és csontszénrel való színtelenítéssel történt. A vegyület szintelen lapocskákban nyerhető és $162-163^\circ\text{C}$ -on olvad.

0.1543 g anyag adott:

0.2242 g CO_2 -t és 0.0490 g H_2O -t.

A $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}_3$ képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 39.80\%$, $\text{H} = 3.64\%$.

Kísérletileg talált értékek:

$\text{C} = 39.62\%$, $\text{H} = 3.52\%$.

A vegyület könnyen oldódik alkoholban és benzolban, meleg ligroinban nehezen oldódik.

Auszüge aus den im XXXI. Jahrgang der Ungarischen Chemischen Zeitschrift erschienenen Mitteilungen.

Seite 1. Ernst Brummer und Stefan von Náray-Szabó: Anodische Reinigung des Quecksilbers.

(Erschienen in d. Zschr. f. Elektrochemie 1925. Seite 95.)

Seite 5. Ferdinand Mauthner: Die Synthese des Divarins.

(Erschienen im Journ. f. prakt. Chemie 108. 275.)

Seite 7. Aladár v. Buzágh: Untersuchungen über die Konstitution des Systems Natriumstearat und Wasser.

(Auszug, erschienen in d. Chem. Rundschau 1925. 72. und Chem. Zbl. 1925. II. 271.)

Page 14. Anthony Lakner: The origination of the essential oils in the plants.

By the theory of Collie the essential oils being found in the plants derive of the decomposition of the carbohydrates. By the condensation of the endproducts of such decomposition, like acetone, aldehydic and so forth and depending which parts condense on obtain such kind of smelling which parts radicals which, are characteristic for certain families of plants or groups of plants. The author

choosed of the diverse combinations that group as base of his experiments, which according the supposition of Collie; three molecules of acetone condense with one molecule of formaldehyde, resulting through some intermediate products 3,7, dimethyl 1,3,6 oktatrien, linalool or geraniol.

To this purpose the author made condensed 1440 gr. aceton 45 gr. formaldehyde, 15 liter water, at 27–28 degree of Celsius, adding 3.4 liter of watery solution of 20% of NaOH, and Ba(OH)₂ in proportion of 1 to 3. After 20–22 days the mixture of the reaction gave 5–6% utilisable products which distilled at 10 mm. Hg pressure and at 150° C. temperature.

The obtained oil had an agreeable, aromatic smell $D_{15} = 0.8999$ spec weight, $\alpha_D = +30.31'$.

Dividing into fractions one got.

I.	80° C	$D_{15} = 0.813$
II.	86° C	$D_{15} = 0.8172$
III.	95° C	$D_{15} = 0.8173.$

It was of no use to continue the fractions because the whole residue became resinous facilitated probably by the other product of condensation of acetone.

The first fraction consist chiefly of hydrocarburats which became resinous at daylight. The second and third fraction seems to be muforme. Boiling point 168° C of cetic nature. With semicarbasid chloride in presence of acetate of potash, and after 3–4 hours, appear a precipitate of small crystals, melting point 155° C.

Elementary analysis shows C 69.55% H. 23.19% O 7.26%. With greath probability one can consider it as methylheptanon.

It has been not possible to insolate other chemical individuals.

Seite 22. Rudolf Maucha: Kinetische Theorie der Photosynthese des Phytoplanktons.

Als Fortsetzung seiner früheren Arbeit: Über den Einfluss der Lichtstärke und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photosynthese des Phytoplanktons entwickelt Verf. die Theorie der Photosynthese und gelangt zu folgendem Resultate:

1. Die Photosynthese sowie das Atmen des Phytoplanktons verläuft nach den Gesetzen der chemischen Kinetik.

2. Wasser und Phytoplankton bilden ein makroheterogenes System, wo die Diffusionsgeschwindigkeit grösser ist als die Geschwindigkeit der Hauptreaktion.

3. Dieser physico-chemischen Anforderung genügt die Natur durch Ausbildung von kleinen Individuen.

4. In den verschiedenen Gewässern kann sich nur eine der CO₂-Konzentration proportionale Nannoplankton-Oberfläche bilden, denn ist diese erreicht, hört die weitere Bildung auf. Die stete Produktion wird durch die Gegenwart der Konsumenten gesichert und die übergrosse Vermehrung der Konsumenten durch die Produktion der Phytoplankton-Produzenten geregelt. Das Resultat der ausgleichenden Wirkung der beiden entgegengesetzten Lebenstätigkeiten ist, dass die natürlichen Gewässer mit Phytoplankton gesättigt sind.

5. Nachdem die Phytoplankton-Oberfläche zu der CO₂-Konzentration des Wassers in einem bestimmten Verhältnisse steht, ist auch die Geschwindigkeitskonstante des Atmungsprozesses mit der CO₂-Konzentration des Wassers proportional.

Seite 29. Gabriel Vavrinecz: Kristallografische Untersuchung der Saccharose.

Verf. setzte sich die Bestimmung der Elemente der Saccharose-Kristalle zum Ziele, da hierüber in der Literatur abweichende Angaben sind. Die untersuchten Kristalle stammten teilweise direkt aus dem Fabriksbetriebe, teilweise wurden im Laboratorium auf verschiedenem Wege Zuckerkristalle hergestellt.

Auf diesen Kristallen konnten ausser den bisher beschriebenen Formen noch folgende beobachtet werden: $r - (320)$, $r - (530)$, $r - (210)$ und $r - (410)$.

Das Achsenverhältnis erwies sich

$$a : b : c = 1.2518 : 1 : 0.8946 \text{ und } \beta = 102^\circ 55'$$

Seite 37. Eugen Pacsu: **Acetylierung der Zucker.** Zusammenfassender Vortrag über die neueren Erfolge der Zuckerforschung, gehalten am II. Landeskongress der ungarischen Chemiker.

Seite 43. Eugen Pacsu: **Über den Abbau der Mercaptale der Monosaccharide und eine neue Synthese der Alkohol-Glykoside.**

(Erschienen im Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 58. 509—513.)

Seite 46. Josef Bicskei: **Über den Nachweis des Jodations.**

(Wird demnächst erscheinen in d. Zschr. f. anorg. und allg. Chemie.)

Seite 49. Géza Zemplén: **Über Gentiobiose und Amygdalin.**

(Erschienen im Ber. der deutsch. Chem. Ges. 57. 698—704, 1194—1200 und 1357—1359.)

Seite 53. Julius Gróh: **Über die Ursachen der Farbenänderung der Kobaltchloridlösungen.**

(Erschienen in d. Zschr. f. anorg. u. allg. Chemie 146. 305.)

Seite 60. Eugen Pacsu: **Neue Methylderivate der d-Glucose.**

(Erschienen im Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 58. 1455.)

Seite 70. Aladár v. Buzágh: **Über kolloide Lösungen der Erdalkalkarbonate.**

(Wird demnächst erscheinen in d. Kolloid-Zschr.)

Seite 75. Ferdinand Mauthner: **Die Synthese des Androsins.**

(Erschienen im Journ. f. prakt. Chemie 110. 123.)

Seite 76. Ernst Brummer: **Gesetzmässigkeit in den Wirkungen der elektromagnetischen Wellen. Kernzerstörende Wirkung.**

(Wird demnächst erscheinen in d. Zschr. f. Elektrochemie.)

Seite 83. Julius Gróh und Helene Kelp: **Diffusion des Jods in reinen Lösungsmitteln und in Lösungsmittelgemischen.**

(Erschienen in d. Zschr. f. anorg. und allg. Chemie 147. 321.)

Seite 91. Ferdinand Mauthner: **Synthese der Metadioxymzimtsäure.**

(Erschienen im Journ. f. prakt. Chemie 110, 125.)

Helyreigazítás és pótlás.

A 30. oldalon felülről 24. sor b-(011) helyett b-(011)

35. „ K-5 után b-(111) „ b-(111)

35. „ K-9 „ j-(110) „ j-(111)

35. „ K-15 „ j-(110) „ j-(011)

37. „ a táblázat 6. sorában (110) : (001) helyett (110) : (001)

37. „ a táblázat után beiktatandó

Összefoglalás.

1. Kristályelemek a : b : c = 1 : 2518 : 1 : 0 : 8946 $\beta = 102^\circ 55'$

2. Új formák : j-(320), j-(530), j-(210), j-(410).

Vége a Magyar Chemiai Folyóirat XXXI. évfolyamának.

Tudósítás a szakosztály üléseiről.

A Kir. Magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának ülésein az 1925. év második felében megtartott előadások.

206. ülés. 1925. évi október hó 27-én.

Gróh Gyula: A cobaltchloridoldatok színváltozásának okairól.

Mauthner Nándor: Az androsin szintézise.

Mauthner Nándor: A metadioxyfahéjsav szintézise.

Szolnoki Imre: A coincidentia-elv jelentősége az atomok integrációjánál.

207. ülés. 1925. évi november hó 25-én.

Ballenegger Róbert: A talaj reakcióiról és gyakorlati jelentőségéről.

208. ülés. 1925. évi december hó 15-én.

Buzágh Aladár: Az alkaliföldfémcarbonatok kolloid oldatainak szerkezetéről. (Elmaradt.)

Schulek Elemér: Volumetriás natriumthiosulfátoldatok bomlása.

1961 MAJ - 2

1971 AUG

Kivonat a szakosztályok ügyrendjéből.

II. A szakosztályok tagjai.

7. A szakosztályoknak vannak :
 - a) rendes,
 - b) rendkívüli és
 - c) vendégtagjai.
8. Valamely szakosztálynak *rendes* tagja a Természettud. Társulat minden fővárosi és vidéki tagja lehet, aki *ebbeli óhaját* a szakosztály *elnökénél* vagy *jegyzőjénél* bejelenti.
9. Valamely szakosztály rendkívüli tagjai lehetnek :
 - a) Más szakosztály tagjai,
 - b) Az osztályülések iránt érdeklődő nem társulati tagok, akik a szaküléseken való résztvételüket két rendes tag útján
- a szakosztály elnökénél vagy jegyzőjénél minden év elején bejelentik.
10. Egy szakosztályi ülés vendége lehet minden érdeklődő, kit valamely rendes tag arra az ülésre bevezet.
11. A rendes tagok jogai
 - a) Az osztályüléseken jelen lehetnek,
 - b) Az aktív és passzív választási jog,
 - c) Előadásokat tarthatnak,
 - d) Az előadásokhoz hozzászólhatnak,
 - e) A szakosztály céljaira vezető indítványokat tehetnek.
12. A rendkívüli és vendégtagok jogai a megelőző 11 §. b) és e) pontja alatt említett jog kivételeivel ugyanazok.

Kivonat a kémiai szakosztály ügyrendjéből.

Az előadások rendje.

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.
18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.
19. A napirendre kitűzött előadás rend-
- szerint fél óránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.
- Kivánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.
20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövideggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén, vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.